N° d'ordre : 142

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Ander UNANUE

1re Thèse - Détermination de la structure moléculaire de composés aromatiques en solution par Diffusion Rayleigh dépolarisée.

2me Thèse - Le Dichroïsme circulaire et ses applications en chimie.

Soutenues le 2 Avril 1965, devant la Commission d'Examen

M. ROUSSET, Membre Correspondant de l'Institut .	PRÉSIDENT
M. PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut . . .	EXAMINATEURS
M. BUU-HOI, Directeur de Recherches au C.N.R.S. . .	
M. BOTHOREL, Professeur	
M. WEIL, Maître de Conférences	

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

N° d'ordre : 142

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Ander UNANUE

1re Thèse - Détermination de la structure moléculaire de composés aromatiques en solution par Diffusion Rayleigh dépolarisée.

2me Thèse - Le Dichroïsme circulaire et ses applications en chimie.

Soutenues le 2 Avril 1965, devant la Commission d'Examen

M. ROUSSET, Membre Correspondant de l'Institut . .	PRÉSIDENT
M. PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut . . .	EXAMINATEURS
M. BUU-HOI, Directeur de Recherches au C.N.R.S. . . .	
M. BOTHOREL, Professeur	
M. WEIL, Maître de Conférences	

1965

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN HONORAIRE M. BRUS

DOYEN M. CALAS

PROFESSEURS HONORAIRES

M. DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de Caen
M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

PROFESSEURS

MM. DANGEARD	Botanique
GENEVOIS	Chimie biologique et Physique végétale
MILLOUX	Calcul infinitésimal
CAU	Physique expérimentale
BRUS	Chimie
AVEL	Zoologie et physiologie animale
ROUSSET	Physique générale
ROGER	Mécanique rationnelle
WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
DUFRESNOY	Mathématiques générales
LAFON	Physiologie générale
BOUNHIOL	Biologie animale
SERVANT	Physique
CALAS	Chimie organique
GAY	Minéralogie
LAMARE	Géologie (remplacé par M. EMBERGER)
PACAULT	Chimie physique
SCHOELLER	Géologie
DAVID	Biologie végétale
COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
CAMBAR	Biologie animale
VIGNEAUX	Géologie
PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
RISS	Mathématiques
GUIZONNIER	Physique
DIEUZEIDE	Biologie générale
HAGET	Zoologie expérimentale
SEMIROT	Astronomie
CHASTEL	Physique nucléaire
HAGENMULLER	Chimie minérale
ALLARD	Chimie

.../...

MM.	CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
	LOUDETTE	Mécanique physique
	PATY	Chimie
	BORDES	Préhistoire
	SECHET	Botanique
	LAFARGUE	Physique - C.S.U. de Pau
	BAGANAS	Mathématiques
	VALENTIN	Radioélectricité
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	EYME	Botanique
	FRAINNET	Chimie organique
	RUAMPS	Physique électronique
	DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de Pau
	HOARAU	Chimie physique
	LALANDE	Chimie appliquée
	MARCHAND	Chimie
Mme	TISON	Calcul des probabilités
MM.	GOTTIS	Géologie approfondie
	LEMANCEAU	Chimie
	CLASTRE	Cristallographie physique
	BLONDEL	Mathématiques
	SOURISSEAU	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
	MAYER	Physique - C.S.U. de Pau
Mle	FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle	LAFFITTE	Physique M.G.P.
MM.	ROCH	Physique
	LOCHET	Physique
	VALADE	Chimie organique
	VINDT	Biologie végétale
	REGNIER	Mathématiques
	DESTRIAU	Chimie
	PETIT	Physique corpusculaire
	CLIN	Géologie
	BARAUD	Chimie biologique
	EMBERGER	Géologie
	CARDO	Psychophysiologie
	SIMONOFF	Chimie physique
	BOTHOREL	Chimie
	CHARRU	Physique M.P.C.

MAITRES DE CONFERENCES HONORAIRES - M. de PUYMALY

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de Pau
	LASCOMBE	Chimie
	RIMPAULT	Mathématiques
	VINH MAU	Physique théorique
	BARETS	Biologie animale

.../...

MM.	GROMB	*Chimie - C.S.U. de Pau*
	METTETAL	*Biologie animale* (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	BELLON	*Chimie* (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	HARDY	*Chimie*
	BERTHE	*Mathématiques - C.S.U. de Pau*
Mme	VINH MAU	*Physique théorique*
MM.	BOUSSEAU	*Physique*
	RIBEREAU-GAYON P.	*Chimie organique*
	DUBOST	*Physique - C.S.U. de Pau*
	DUPUY	*Physique - C.S.U. de Pau*
	MENRATH	*Physique*

CONSEILLER ADMINISTRATIF - M. LLORENS

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES MAÎTRES

Monsieur le Professeur A. PACAULT

Monsieur le Professeur P. BOTHOREL

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, laboratoire dirigé par Monsieur le Professeur PACAULT.

Nous lui devons d'avoir entrepris ce travail et nous sommes heureux de lui exprimer notre respectueux attachement.

Nous adressons nos remerciements les plus vifs à Monsieur le Professeur ROUSSET qui a bien voulu présider le jury de cette thèse.

Messieurs BUU-HOÏ, Directeur de Recherches au C.N.R.S. et WEIL, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg, ont bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de notre profondegratitude.

Nous tenons à remercier tout spécialement Monsieur le Professeur BOTHOREL qui a pris une part active à ce travail et dont les conseils éclairés et amicaux nous ont particulièrement aidé.

Nous remercions très vivement le Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide matérielle rendit possible ce travail.

Enfin, nous remercions très sincèrement nos camarades du laboratoire pour leur amicale attention envers nos problèmes, ainsi que les techniciens qui ont permis la résolution de problèmes techniques délicats.

PREMIERE THESE

DETERMINATION DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE DE COMPOSES AROMATIQUES EN SOLUTION PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

PLAN DE LA THESE

INTRODUCTION

CHAPITRE I - DETERMINATION DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

A - Rappels théoriques
Diffusion Rayleigh dépolarisée d'un fluide dense.
1/ Cas d'un liquide pur.
2/ Cas d'une solution.

B - Calcul de γ^2 à partir des polarisabilités principales des liaisons atomiques.

C - Technique et appareillage.
1/ Préparation des solutions.
2/ Dépoussiérage des solutions.
3/ Mesure de l'intensité diffusée dépolarisée.

D - Résultats expérimentaux.

CHAPITRE II - MOLECULES POLYPHENYLIQUES A CYCLES INSULES

A - Détermination des anisotropies optiques de quelques liaisons atomiques.
1/ Anisotropies optiques des liaisons C-H, C-C et C=C.
2/ Anisotropie optique du benzène.

B - Anisotropie optique et structure moléculaire.
1/ Composés du type (C_6H_5)-$(CH_2)_n$-C_6H_5.
a- Le diphényl 1-2 éthane (n=2)
b- Le diphénylméthane (n=1)
2/ Composés du type $(C_6H_5)_3MH$
a- Le triphénylméthane
b- Le triphénylsilane
3/ Composés du type $(C_6H_5)_3MX$
a- Le triphénylcarbinol
b- Le triphénylsilanol
c- Le chlorotriphénylméthane
4/ Composés du type $(C_6H_5)_4M$
a- Tétraphénylsilane
b- Tétraphénylstannane
c- Tétraphénylplombane

CHAPITRE III - DERIVES SUBSTITUES DU BENZENE

A - Influence du substituant sur l'anisotropie optique moléculaire des dérivés monosubstitués du benzène.

B - Additivité des effets des substituants sur l'anisotropie optique moléculaire des dérivés polysubstitués du benzène.

CHAPITRE IV - ANISOTROPIE OPTIQUE ET DELOCALISATION ELECTRONIQUE DANS LES MOLECULES AROMATIQUES.

A - Anisotropie optique moléculaire du 1-3 butadiène et de l'isoprène.

B - Molécules aromatiques polycycliques.

C - Dérivés substitués du biphényle.
1/ Calcul de l'anisotropie optique moléculaire.
a- Dérivés monosubstitués en position 2
b- Dérivés disubstitués en position 2 et 2'
c- Dérivés monosubstitués en position 4
2/ Encombrement stérique dans les dérivés substitués du biphényle.
3/ Calcul des angles ψ réels à partir des excès d'anisotropie optique moléculaire. Détermination de E_0.
4/ Discussion des résultats.

D - Dérivés α-α' disubstitués du stilbène trans.
1/ Calcul de l'anisotropie optique moléculaire.
a- Structure I
b- Structure II
2/ Encombrement stérique.
3/ Calcul des angles ψ réels à partir des excès d'anisotropie optique moléculaire.

E - Structure moléculaire et activité biologique.
1/ Dérivés substitués du biphényle.
a- Activité cancérogène.
b- Activité oestrogène.
2/ Dérivés substitués du stilbène trans.
- Activité oestrogène.

CHAPITRE V - MOLECULES AROMATIQUES A CYCLES CONDENSES ET HETEROCYCLES AZOTES.

A - Détermination des excès relatifs d'anisotropie optique moléculaire.
1/ Dérivés méthylés du naphtalène et du benzo 1-2 anthracène.
2/ Dérivés méthylés de la pyridine, de la quinoléine et de la benzo(c)acridine.
3/ Les dibenzo acridines.

B - Structure électronique et activité cancérogène.
1/ Dérivés méthylés du naphtalène et du benzo 1-2 anthracène.
2/ Dérivés méthylés de la pyridine, de la quinoléine et de la benzo(c)acridine.
3/ Les dibenzo acridines

CONCLUSION

INTRODUCTION

Comme PULLMAN a pu l'écrire dans un ouvrage récent (1) : "Les systèmes moléculaires contenant des électrons très mobiles jouent un rôle essentiel dans les phénomènes de la vie. On peut noter que la plupart des substances biochimiques essentielles qui sont à la base desfonctions fondamentales de la matière vivante sont constituées de systèmes totalement ou partiellement conjuguées. Citons, par exemple, les acides nucléiques, les phosphates, les caroténoïdes, les stérols , les hormones, les agents cancérigènes, etc.. ."

C'est pour cette raison que de nombreux physicochimistes, théoriciens et expérimentateurs, ont cherché à mettre en évidence des rapports entre les propriétés biologiques de ces composés et leur structure électronique. A notre tour, disposant depuis peu d'une technique d'étude des structures moléculaires très sensible à l'existence de la délocalisation électronique, il nous a semblé intéressant d'étudier certaines molécules d'intérêt biologique par diffusion Rayleigh dépolarisée (D.R.D.) en solution.

En effet, dès 1954, PACAULT et ROUSSET (2), puis BOTHOREL (3) ont montré que cette technique pouvait être un instrument de choix dans la détermination de la structure géométrique et électronique de molécules polyphényliques en solution. Depuis lors, des améliorations très importantes ont été apportées tant à la technique qu'à l'appareillage utilisés. Ces progrès nous ont permis d'aborder une étude générale des composés aromatiques en solution, bien qu'ils soient souvent assez peu solubles. L'étude de la D.R.D. des solutions peu concentrées permet de déterminer avec précision, l'anisotropie optique moléculaire, grandeur très sensible à la présence et à la délocalisation des électrons π dans ces molécules.

Dans cette étude, nous avons étudié les polyphényles à cycles insulés, les dérivés substitués du benzène, du biphényle et du stilbène trans, les dérivés méthylés du benzo 1-2 anthracène et de la benzo (c) acridine.

Dans un premier stade, nous avons été conduit à déterminer les anisotropies optiques des liaisons atomiques que l'on rencontre dans ces molécules, puis à étudier l'effet d'une ou plusieurs substitutions sur un cycle benzénique.

Les résultats obtenus nous ont permis d'étudier quantitativement les effets électroniques des substituants sur une molécule aromatique, ainsi que la structure géométrique de molécules polycycliques. Nous avons pu également mettre en évidence certaines concomitances entre la structure moléculaire de certains composés aromatiques et leur activité biologique.

D'où le plan choisi pour l'exposé de nos travaux :

I - Détermination de l'anisotropie optique par diffusion Rayleigh dépolarisée.

II - Molécules polyphényliques à cycles benzéniques insulés.

III - Dérivés substitués du benzène.

IV - Dérivés substitués du biphényle et du stilbène trans.

V - Molécules aromatiques à cycles condensés et hétérocycles azotés.

CHAPITRE I

DETERMINATION DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

L'étude de la diffusion Rayleigh dépolarisée d'une solution permet de déterminer l'anisotropie optique moléculaire du soluté dans des conditions bien définies qui vont être décrites dans ce chapitre.

A/ RAPPELS THEORIQUES.

La diffusion de la lumière par un fluide transparent, homogène, s'explique en première approximation par les vibrations forcées qu'effectuent les électrons optiques des molécules sous l'action du champ périodique de l'onde incidente. Dans le cas de la diffusion Rayleigh, la lumière diffusée a la même longueur d'onde que l'onde excitatrice. Sous l'influence du champ électrique $\vec{E}$, il apparaît un moment induit $\vec{M}$ dans chaque molécule. Si les oscillations électroniques sont de faible amplitude et leur fréquence éloignée des zones d'absorption moléculaire, le moment est une fonction linéaire du champ. (1)

$$\vec{M} = \alpha \vec{E}$$

α est la réfractivité moléculaire ou polarisabilité optique moléculaire. Si les molécules sont isotropes, α est un scalaire et le

(1) *On suppose également qu'on utilise une source lumineuse classique fournissant un champ électrique relativement modéré.*

moment induit est parallèle au champ électrique incident.

Lorsque les molécules sont anisotropes, le moment n'est plus parallèle au champ incident. On m'ontre qu'α est un tenseur du second ordre : $\vec{M} = [\alpha]\vec{E}$. Les composantes du moment induit M_X, M_Y, M_Z selon un trièdre de référence OXYZ sont des fonctions linéaires des composantes du champ E_X, E_Y, E_Z :

$$M_X = \alpha_{XX} E_X + \alpha_{XY} E_Y + \alpha_{XZ} E_Z$$

$$M_Y = \alpha_{YX} E_X + \alpha_{YY} E_Y + \alpha_{YZ} E_Z$$

$$M_Z = \alpha_{ZX} E_X + \alpha_{ZY} E_Y + \alpha_{ZZ} Z_Z$$

On démontre qu'il existe un système d'axes O_{xyz} lié à la molécule, pour lequel le moment induit est parallèle au champ dans les trois directions Ox, Oy, Oz :

$$M_x = \alpha_{xx} E_x$$

$$M_y = \alpha_{yy} E_y$$

$$M_z = \alpha_{zz} E_z$$

α_{xx} α_{yy} et α_{zz} sont les réfractivités ou polarisabilités optiques principales de la molécule; Oz, Oy, Ox sont les axes principaux de réfractivité et dépendent des symétries de la molécule.

On peut définir l'anisotropie optique moléculaire par l'expression :

$$\gamma^2 = \frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2}$$

Diffusion Rayleigh dépolarisée d'un fluide dense.

1/ *Cas d'un liquide pur.*

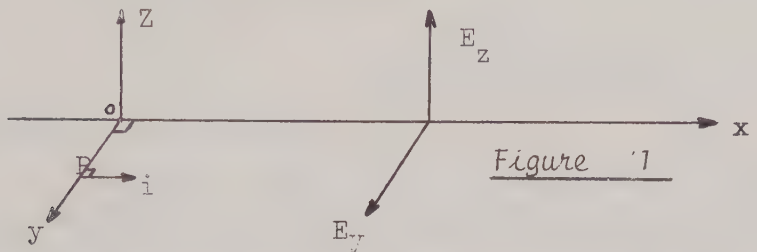


Figure 1

Soit un faisceau de lumière naturelle monochromatique parallèle à un axe OX et frappant des molécules anisotropes situées au point 0. On étudie l'intensité diffusée en P, le long de l'axe OY et polarisée selon une direction PX parallèle au faisceau incident. OX, OY, OZ sont les trois axes perpendiculaires d'un trièdre de référence. i est appelée intensité diffusée dépolarisée.

En assimilant les électrons à des oscillateurs de Hertz, et en utilisant l'approximation du champ de Lorentz, on montre que cette intensité i a pour expression (4) :

$$i = \frac{16\ \pi^4}{135\lambda^4} \cdot N \cdot \frac{d}{M} (n^2 + 2)^2\ \gamma^2 . V . E_Z$$

Ce qui permet de calculer γ^2 en fonction de i :

$$\gamma^2 = \frac{135\ \lambda^4}{16\ \pi^4} \cdot \frac{1}{N}\ \frac{M}{d}\ \frac{i}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{1}{V E_Z^2}$$

Dans ces expressions, N est le nombre d'Avogadro; λ, la longueur d'onde de la lumière incidente (λ = 5.460 Å dans notre montage); n, l'indice de réfraction du liquide; d, sa masse volumique; M, sa masse moléculaire; V, le volume diffusant; E, le champ électrique de l'onde incidente;.

S'il n'existait aucune interaction moléculaire (1) γ^2 serait l'anisotropie optique d'une molécule isolée, mais l'existence d'interac-

(1) *C'est-à-dire des corrélations d'orientation ou radiales négligeables.*

tions moléculaires dans les milieux denses doit modifier cette anisotropie optique. γ^2 est l'anisotropie optique moléculaire "apparente" dans le liquide pur.

2/ *Cas d'une solution*

Dans ce cas, l'intensité dépolarisée diffusée par la solution est la somme des intensités dépolarisées diffusées par le soluté en présence de solvant $i^{\circ}_{soluté}$ et par le solvant en présence de soluté $i_{o\ soluté}$.

$$i_{solution} = i^{o}_{soluté} + i_{o}^{soluté}$$

$$i^{o}_{soluté} = i_{solution} - i_{o}^{soluté}$$

Si les solutions sont suffisamment diluées, on admettra en première approximation que $i_{o}^{soluté} = i_{o}^{o}$, i_{o}^{o} étant l'intensité dépolarisée diffusée par le solvant pur.

Dans ces conditions :

$$\gamma^2 = \frac{135\ \lambda^4}{16\ \pi^4\ N} \cdot \frac{M}{C} \left[i_{solution} \frac{1}{(n^2+2)^2} - i_{o}^{o} \frac{C_o}{d_o} \frac{}{(n_o^{\,2}+2)^2} \right] \frac{1}{VE_Z^{\,2}}$$

M est la masse moléculaire du soluté; C, la concentration du soluté en g/cm^3; C_o, la concentration du solvant en g/cm^3; n, l'indice de réfraction de la solution; n_o, l'indice de réfraction du solvant et d_o sa masse volumique.

Cette formule n'est rigoureuse qu'à l'origine des concentrations, pour des solutions infiniment diluées, quand on peut considérer que les interactions soluté-soluté sont négligeables et les interactions solvant-solvant identiques à celles qui existent dans le solvant pur. Dans ces conditions, γ^2 est l'anisotropie optique moléculaire "apparente" d'une molécule de soluté en interaction avec les molécules de solvant qui l'entourent.

En pratique, on étudie la fonction Y = f (c) :

$$Y = i_{solution} \frac{1}{(n^2+2)^2} - i_{o}^{o} \frac{C_o}{d_o} \frac{1}{(n_o^{\,2}+2)^2}$$

Si l'anisotropie optique moléculaire apparente reste constante dans le domaine de concentration utilisé, Y doit rester proportionnel à C. L'expérience montre que cette proportionnalité existe réellement dans un domaine de concentration variable suivant les molécules étudiées, mais toujours assez important (5). L'existence de cette partie rectiligne, permet une extrapolation précise et la détermination de la pente à l'origine conduit à l'anisotropie optique d'une molécule de soluté entourée de molécules de solvant.

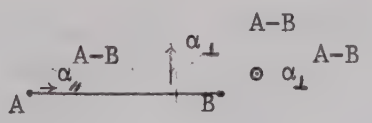
En résumé, la détermination de l'anisotropie optique d'un soluté revient à mesurer les intensités dépolarisées diffusées par une solution et le solvant pur, suivant une direction parallèle à la direction du faisceau incident.

B/ CALCUL DE γ^2 A PARTIR DES POLARISABILITES OPTIQUES PRINCIPALES DES LIAISONS ATOMIQUES.

Si l'on peut caractériser chaque liaison atomique d'une molécule par un ellipsoïde de polarisabilité, il est possible de calculer l'anisotropie optique moléculaire à partir des polarisabilités optiques principales de toutes les liaisons présentes dans la molécule (6).

Soit un système d'axes de références trirectangles OXYZ repérant la molécule. On peut projeter sur ces axes les polarisabilités optiques principales de toutes les liaisons en tenant compte de la structure géométrique de la molécule. Nous allons voir que la connaissance de ces projections suffit pour calculer l'anisotropie optique moléculaire γ^2 .

Faisons l'hypothèse qu'une liaison atomique A-B admette une symétrie de révolution. Deux polarisabilités principales suffiront pour définir le tenseur de polarisabilité de cette liaison.



$\alpha_{//}^{A-B}$ et $\alpha_{\perp}^{A-B}$ sont respectivement les polarisabilités optiques principales parallèlement et perpendiculairement à l'axe de la liaison

On projette tout d'abord les polarisabilités optiques principales de toutes les liaisons de la molécule sur un système d'axes de référence OXYZ choisi pour sa commodité. On calcule ainsi les composantes du tenseur de polarisabilité moléculaire relatif aux axes OXYZ.

$$\begin{vmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YZ} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{vmatrix}$$

Montrons rapidement que ces composantes suffisent pour calculer l'anisotropie optique moléculaire. Quand un champ électrique E excite la molécule, un moment induit M apparaît, dont les compo - santes sur les axes OXYZ sont :

$$M_X = \alpha_{XX} E_X + \alpha_{XY} E_Y + \alpha_{XZ} E_Z$$

$$M_Y = \alpha_{YX} E_X + \alpha_{YY} E_Y + \alpha_{YZ} E_Z$$

$$M_Z = \alpha_{ZX} E_X + \alpha_{ZY} E_Y + \alpha_{ZZ} E_Z$$

Les axes de référence OXYZ peuvent être reliés aux axes principaux de polarisabilités Oxyz par le système de cosinus directeurs suivant :

	x	y	z
X	α_1	α_2	α_3
Y	β_1	β_2	β_3
Z	γ_1	γ_2	γ_3

Les composantes du moment induit suivant les directions des axes principaux Oxyz sont liés aux composantes suivant les axes OXYZ par les relations :

$$M_X = \alpha_1 M_x + \alpha_2 M_y + \alpha_3 M_z$$
$$M_Y = \beta_1 M_x + \beta_2 M_y + \beta_3 M_z$$
$$M_Z = \gamma_1 M_x + \gamma_2 M_y + \gamma_3 M_z$$

Les axes Ox, Oy et Oz étant principaux :

$$M_x = \alpha_{xx} E_x \qquad M_y = \alpha_{yy} E_y \qquad M_z = \alpha_{zz} E_z$$

d'où : $$M_X = \alpha_1 \alpha_{xx} E_x + \alpha_2 \alpha_{yy} E_y + \alpha_3 \alpha_{zz} E_z$$

M_Y et M_Z ont des expressions analogues.

On aura de même : $$E_x = \alpha_1 E_X + \beta_1 E_Y + \gamma_1 E_Z$$

et des expressions semblables pour E_y et E_z.

En remplaçant E_x, E_y et E_z par leur valeur, on obtient :

$$M_X = (\alpha_1^2\alpha_{xx} + \alpha_2^2\alpha_{yy} + \alpha_3^2\alpha_{zz}) E_X + (\alpha_1\beta_1\alpha_{xx} + \alpha_2\beta_2\alpha_{yy} + \alpha_3\beta_3\alpha_{zz}) E_Y + (\alpha_1\gamma_1\alpha_{xx} + \alpha_2\gamma_2\alpha_{yy} + \alpha_3\gamma_3\alpha_{zz}) E_Z$$

$$M_Y = (\alpha_1\beta_1\alpha_{xx} + \alpha_2\beta_2\alpha_{yy} + \alpha_3\beta_3\alpha_{zz}) E_X + (\beta_1^2\alpha_{xx} + \beta_2^2\alpha_{yy} + \beta_3^2\alpha_{zz}) E_Y + (\beta_1\gamma_1\alpha_{xx} + \beta_2\gamma_2\alpha_{yy} + \beta_3\gamma_3\alpha_{zz}) E_Z$$

$$M_Z = (\alpha_1\gamma_1\alpha_{xx} + \alpha_2\gamma_2\alpha_{yy} + \alpha_3\gamma_3\alpha_{zz}) E_X + (\gamma_1\beta_1\alpha_{xx} + \gamma_2\beta_2\alpha_{yy} + \gamma_3\beta_3\alpha_{zz}) E_Y + (\gamma_1^2\alpha_{xx} + \gamma_2^2\alpha_{yy} + \gamma_3^2\alpha_{zz}) E_Z$$

On identifie terme à terme et l'on tire immédiatement :

$$\alpha_{XX} = \alpha_1^2\alpha_{xx} + \alpha_2^2\alpha_{yy} + \alpha_3^2\alpha_{zz} \qquad \alpha_{XY} = \alpha_{xx}\alpha_1\beta_1 + \alpha_{yy}\alpha_2\beta_2 + \alpha_{zz}\alpha_3\beta_3$$

$$\alpha_{YY} = \beta_1^2\alpha_{xx} + \beta_2^2\alpha_{YY} + \beta_3^2\alpha_{zz} \qquad \alpha_{YZ} = \alpha_{xx}\beta_1\gamma_1 + \alpha_{yy}\beta_2\gamma_2 + \alpha_{zz}\beta_3\gamma_3$$

$$\alpha_{ZZ} = \gamma_1^2\alpha_{xx} + \gamma_2^2\alpha_{YY} + \gamma_3^2\alpha_{zz} \qquad \alpha_{ZX} = \alpha_{xx}\gamma_1\alpha_1 + \alpha_{yy}\gamma_2\alpha_2 + \alpha_{zz}\gamma_3\alpha_3$$

Soit $\mathcal{C}$ la trace du tenseur de polarisabilité ou somme des termes diagonaux. En comparant les relations précédentes, et en tenant compte des relations générales entre cosinus directeurs, on voit aisément que :

$$\mathcal{C} = \alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ} = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$$

La trace est donc indépendante du système d'axes de référence, c'est un invariant tensoriel (7).
Il en est de même évidemment pour la polarisabilité optique moyenne :

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}$$

Soit $\mathcal{M}$ l'expression suivante :

$$\mathcal{M} = \alpha_{XX}\alpha_{YY} + \alpha_{YY}\alpha_{ZZ} + \alpha_{ZZ}\alpha_{XX} - \alpha_{XY}^2 - \alpha_{YZ}^2 - \alpha_{ZX}^2$$

Elle devient en fonction des polarisabilités principales :

$$\begin{aligned}\mathcal{M} = {} & \alpha_{xx}\alpha_{yy}\left[(\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2)^2 + (\beta_1\gamma_2-\gamma_1\beta_2)^2 + (\gamma_1\alpha_2-\alpha_1\gamma_2)^2\right] \\ & + \alpha_{yy}\alpha_{zz}\left[(\alpha_2\beta_3-\beta_2\alpha_3)^2 + (\beta_2\gamma_3-\gamma_2\beta_3)^2 + (\gamma_2\alpha_3-\alpha_2\gamma_3)^2\right] \\ & + \alpha_{xx}\alpha_{zz}\left[(\alpha_3\beta_1-\beta_3\alpha_1)^2 + (\beta_3\gamma_1-\gamma_3\beta_1)^2 + (\gamma_3\alpha_1-\alpha_3\gamma_1)^2\right]\end{aligned}$$

Chaque expression entre crochets représente le module du produit vectoriel de deux vecteurs unitaires portés par deux axes perpendiculaires, donc :

$$\mathcal{M} = \alpha_{xx}\alpha_{yy} + \alpha_{yy}\alpha_{zz} + \alpha_{zz}\alpha_{xx}$$

et par conséquent, $\mathcal{M}$ est également un invariant tensoriel (7); si l'on se réfère à la définition de l'anisotropie optique moléculaire, on obtient :

$$\gamma^2 = (\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz})^2 - 3\,(\alpha_{xx}\alpha_{yy}+\alpha_{yy}\alpha_{zz}+\alpha_{zz}\alpha_{xx}) = \mathcal{C}^2 - 3\mathcal{M}$$

L'anisotropie optique moléculaire γ^2 est donc également un invariant. On pourra calculer γ^2 à partir des six composantes d'un tenseur de polarisabilité quelconque, par exemple celui qui est relatif aux axes de référence OXYZ choisis précédemment.

$$\gamma^2 = \mathcal{T}^2 - 3\mathcal{M} = (\alpha_{XX}+\alpha_{YY}+\alpha_{ZZ})^2 - 3\,(\alpha_{XX}\alpha_{YY}+\alpha_{ZZ}\alpha_{XX}+\alpha_{YY}\alpha_{ZZ}-\alpha_{XY}^2-\alpha_{YZ}^2-\alpha_{ZX}^2)$$

C/ TECHNIQUE ET APPAREILLAGE

1/ *Préparation des solutions*

- Composés étudiés :

La provenance des composés aromatiques utilisés est assez diverse, mais en général, elle est la même pour chaque série de composés.

Les produits du commerce ont été choisis pour leur pureté. Les autres dérivés ont été mis à notre disposition par Messieurs CALAS, VALADE, DUFFAUT, BUU HOÏ et MIQUEL. (1)

Tous ces composés ont été repurifiés par chromatographie sur charbon actif, car les impuretés qu'ils auraient encore pu contenir auraient donné une contribution aberrante, parfois importante sur l'intensité diffusée dépolarisée. La plupart des composés étudiés étant solides, il s'est avéré indispensable de mettre au point une méthode de purification efficace, compte tenu des faibles quantités de produits disponibles (certains des produits étudiés sont très rares et très difficiles à préparer).

Les impuretés les plus gênantes dans les composés aromatiques sont fluorescentes; en effet, des traces d'impuretés

(1) *Que Messieurs CALAS, VALADE et DUFFAUT, du Laboratoire de Chimie Organique de Bordeaux, Messieurs BUU HOI et JACQUIGNON de l'Institut du C.N.R.S. des Substances Naturelles et Monsieur MIQUEL, attaché culturel de la France en Suède trouvent ici l'expression de notre gratitude.*

fluorescentes demeurant, même après plusieurs cristallisations, conduisent à des résultats aberrants, l'intensité dépolarisée diffusée par ces molécules étant presque toujours très grande.

- Purification et défluorescence du soluté :

Le produit solide est en général dissous dans le tétrachlorure de carbone. La solution est ensuite filtrée sur un filtre à charbon actif pulvérulent. Les particules fluorescentes sont adsorbées sur le charbon actif, et, si la solution initiale présente une légère coloration jaune due à certaines impuretés, le filtrat est incolore et ne présente plus de fluorescence. Il suffit ensuite d'éliminer le solvant par évaporation et le produit cristallisé est parfaitement incolore. Dans le cas des composés aromatiques, on recommence l'opération jusqu'à ce que l'anisotropie "apparente" γ^2 du corps en solution demeure constante. Généralement, un seul passage suffit pour défluorescer le produit. Les produits liquides peuvent être défluorescés de la même façon, en faisant passer le liquide pur sur un filtre à charbon actif.

- Solvants :

On utilise soit du cyclohexane R.P. pour cryoscopie Prolabo ou du dioxane pur Prolabo, soit le plus souvent du tétrachlorure de carbone R.P. pour analyses Prolabo. Des essais réalisés avec du cyclohexane et du tétrachlorure de carbone pour spectrophotométrie Prolabo ont donné des résultats absolument identiques à ceux qu'on obtient avec les solvants précédents. Le dioxane doit être fraichement distillé pour éliminer les peroxydes qui se forment et qui augmentent considérablement l'intensité dépolarisée diffusée par ce solvant. Cependant, son utilisation est commode pour l'étude des dérivés aromatiques comportant des substituants OH où OCH_3.

Les solutions sont préparées aux concentrations désirées dans des fioles jaugées étalonnées. L'ajustage des solutions se fait dans un bain thermostaté à 25° $\pm$ 0,1°C. L'incertitude sur les concentrations porte dans ces conditions sur quelques dixièmes de mg pour 100 cm^3 de solution.

- Mesure de l'indice de réfraction :

On mesure l'indice de réfraction des solutions à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich, préalablement étalonné. La cuve est

thermostatée à 25° ± 0,1°C, en y faisant passer de l'eau en provenance du bac de thermostatation des fioles jaugées. Une cuve différentielle permet de mesurer éventuellement les différences d'indice entre la solution mère et la solution filtrée en vue du dépoussiérage. Les mesures sont faites pour la longueur d'onde 5.460 Å . En prenant toutes les précautions nécessaires, il est possible d'atteindre une précision de 5.10^{-5} sur l'indice.

2/ *Dépoussiérage des solutions*

Il est indispensable que les liquides soient "optiquement propres", c'est-à-dire exempts de poussières ou de particules en suspension qui introduiraient une contribution aberrante à la diffusion propre du liquide. Nous avons adopté la filtration sous pression comme méthode de dépoussiérage pour les nombreux avantages qu'elle présente : commodité, efficacité, rapidité et reproductibilité. Les solutions sont passées trois fois sur un filtre constitué par une plaquette de verre fritté de porosité n° 5 et dont le diamètre moyen des pores est de 1μ. Il est bien évident que cette méthode est uniquement valable pour les composés exempts d'impuretés fluorescentes. Aussi, est-il nécessaire de défluorescer le soluté auparavant, comme il a été indiqué plus haut. Cette méthode présente le très grand avantage de n'introduire aucune variation de concentration au cours de la filtration.

REMARQUE : *Nous avons été amenés à étudier des composés gazeux à la température ordinaire. Leur étude a cependant été faite à l'état liquide pur. La défluorescence et le dépoussiérage ont été réalisés sur le composé liquéfié dans une chambre froide à -25°C, au moyen d'une seringue filtrante dont la base est munie d'une plaquette de verre fritté surmontée de charbon actif tassé. Les cellules de mesure ont été scellées à basse température aussitôt après leur remplissage, puis étudiées à la température ambiante.*

3/ *Mesure de l'intensité diffusée dépolarisée*

Les mesures ont été faites au moyen d'un appareil réalisé au laboratoire, le "deltamètre", dont une description détaillée peut être trouvée par ailleurs (8). Nous nous bornerons ici à rappeler le principe de la mesure : on détermine expérimentalement le rapport de l'intensité dépolarisée diffusée par la solution étudiée à celle diffusée

par un liquide étalon. Ce rapport expérimental :

$$\frac{i_{solution}}{i_{étalon}}$$

doit être corrigé pour tenir compte de la variation du volume diffusant entre la solution et le liquide étalon. On montre que cette correction est de la forme (4) :

$$\left(\frac{i_{solution}}{i_{étalon}}\right)_{corrigé} = \left(\frac{i_{solution}}{i_{étalon}}\right)_{exp.} \times \frac{n^2_{solution}}{n^2_{étalon}}$$

Il est indispensable, pour calculer γ^2 en valeur absolue, de connaître $i_{étalon}$, aussi cette valeur a-t-elle été déterminée d'une façon indirecte (4) grâce à la relation suivante :

$$i_{étalon} = \frac{R_{étalon}\, \rho_{étalon}}{1 + \rho_{étalon}}$$

$R_{étalon}$ et $\rho_{étalon}$ sont respectivement la constante absolue de Lord Rayleigh et le facteur de dépolarisation de l'étalon en lumière naturelle. Ces deux grandeurs ont été mesurées séparément. L'étalon choisi était le cyclohexane; on a trouvé :

$$i_{(cyclohexane)} = 23,\ 15.10^{-8}\ cm^{-1}$$

Cette valeur a été déterminée en prenant pour la constante absolue de Lord Rayleigh du benzène, la valeur de $16,\ 3.10^{-6}\ cm^3$ pour $\lambda = 5.460$ Å . L'anisotropie optique moléculaire calculée γ^2 , comme i, est proportionnelle à cette valeur absolue; mais les discussions que nous ferons par la suite en cherchant à interpréter les anisotropies optiques moléculaires expérimentales, sont indépendantes de cette valeur absolue car elles sont essentiellement basées sur des rapports d'anisotropie optique γ^2.

L'incertitude expérimentale sur γ^2 est de 3 % dans les cas les plus défavorables.

D/ RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau 1. On rappelle que les mesures ont été faites à 25°C et pour une longueur d'onde de 5.460 Å. Les composés auprès desquels ne figure aucune croix ont été étudiés, en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les croix indiquent les dérivés mis en solution dans le cyclohexane et les cercles, ceux dissous dans le dioxane. Enfin, deux croix caractérisent les composés gazeux, à température ambiante et qui ont été étudiés en cellules scellées.

TABLEAU 1

COMPOSES	γ^2 ($A^{\circ 6}$)	COMPOSES	γ^2 ($A^{\circ 6}$)
Benzène	36	Tertiobutylbenzène	46,8
Dibenzyle	149	Fluorobenzène	46,8
Diphénylméthane	75,5	Chlorobenzène	70
Triphénylméthane	52,5	Orthodichlorobenzène	101
Triphénylsilane (+)	107,5	Métadichlorobenzène	
Chlorotriphénylméthane (+)	63,5	Paradichlorobenzène	120
Chlorotriphénylstannane(+)	153	Trichlore 1, 2, 3 benzène	137
Triphénylcarbinol	54	Hexachlorobenzène	280
Triphénylsilanol	104	Bromobenzène	84,5
Tétraparaisopropyl-phénylsilane	81	Orthodibromobenzène	122,5
Tétraphénylsilane	83,5	Métadibromobenzène	
Tétraphénylstannane	108	Paradibromobenzène	173
Tétraphénylplombane	129	Tribromo 1, 3, 5 benzène	165
		Tétrabromo 1, 2,4,5 benz.	290
		Iodobenzène	119
Toluène	43,5	Orthodiiodobenzène	162
Orthoxylène	51,5	Métadiiodobenzène	191
Métaxylène		Paradiiodobenzène	292
Paraxylène		Phénol	45,7
Triméthyl 1,3,5 benzène	58,7	Orthocrésol	54
Triméthyl 1,2,3 benzène	58	Métacrésol	
Hexaméthyl benzène	85	Paracrésol	
Ethylbenzène	45	Ditertiobutyl 2, 6 para-crésol	74
Propylbenzène	46,5	Nitrobenzène	78
Isopropylbenzène	45		
n-Butylbenzène	47,5		

(suite)

COMPOSES	γ^2 ($A^{\circ 6}$)	COMPOSES	γ^2 ($A^{\circ 6}$)
Biphényle	396	Cis-butène-2 (++)	10,6
Diphényl 1-3 benzène	208	Trans-butène-2 (++)	12,8
Diphényl 1-4 benzène	936	Tétraméthyl-éthylène	15,8
Fluorène	325	Butadiène 1-3 (++)	48
Dihydro 9-10 phénanthrène	310	Isoprène (++)	46
Bromo 2 biphényle	156	Dichloro 1-2 éthylène trans	36,5
Dibromo 2-2' biphényle	126	Dichloro 1-2 éthylène cis	19
Nitro 2 biphényle	168	Dichloro 1-1 éthylène	15,2
Dinitro 2-2' biphényle	199		
Hydroxy 2 biphényle	184	Stilbène-cis o	170
Dihydroxy 2-2' biphényle	212	Stilbène-trans o	715
Chloro 2 biphényle	170	Dibromo αα'stilbène trans o	235
Dichloro 2-2' biphényle	119	Diiodo αα'stilbène trans o	180
Méthyl 2 biphényle	148	Méthoxy 4 diméthyl αα' stilbène trans o	320
Diméthyl 2-2' biphényle	145	Méthoxy 4 diéthyl αα' stilbène trans o	260
Bromo 4 biphényle	389	Méthoxy 4 méthyl α propyl α' stilbène trans o	225
Nitro 4 biphényle	435	Diéthyl αα' stilbestrol o	315
Hydroxy 4 biphényle	229		
Méthyl 4 biphényle	217		

(suite)

COMPOSES	γ^2 ($A^{\circ 6}$)	COMPOSES	γ^2 ($A^{\circ 6}$)
Naphtalène	195	Diméthyl 9-10 benzo 1-2 anthracène	3720
Méthyl 1 naphtalène	216	Méthyl 2' benzo 1-2 anthracène	2645
Méthyl 2 naphtalène	210	Méthyl 3' benzo 1-2 anthracène	
Diméthyl 1-2 naphtalène	238,5	Méthyl 4' benzo 1-2 anthracène	
Diméthyl 1-3 naphtalène		Méthyl 20 cholanthrène	3600
Diméthyl 1-5 naphtalène		Pyridine	34
Diméthyl 1-6 naphtalène		Méthyl 2 pyridine	43
Diméthyl 1-7 naphtalène		Diméthyl 2-4 pyridine	52
Diméthyl 2-7 naphtalène		Diméthyl 2-6 pyridine	52
Triméthyl 2-3-5 naphtalène	264	Triméthyl 2-4-6 pyridine	61
Ethyl 1 naphtalène	218	Ethyl 2 pyridine	44
Ethyl 2 naphtalène		Quinoléine	182
Phénanthrène	558	Iso quinoléine	190
Anthracène	936	Benzo(c)acridine	1780
Benzo 1-2 anthracène	1965	Méthyl (9) benzo(c)acridine	1900
Méthyl 3 benzo 1-2 anthracène	2060	Méthyl(10) benzo(c)acridine	1860
Méthyl 4 benzo 1-2 anthracène		Méthyl (7) benzo(c)acridine	1450
Méthyl 6 benzo 1-2 anthracène		Diméthyl (7-9) benzo (c) acridine	1780
Méthyl 7 benzo 1-2 anthracène		Diméthyl (7-10)benzo (c) acridine	1700
Méthyl 8 benzo 1-2 anthracène		Dibenzo (a-j) acridine	3000
Méthyl 5 benzo 1-2 anthracène	2170	Dibenzo (a-h) acridine	3230
Méthyl 9 benzo 1-2 anthracène	2316	Dibenzo (c-h) acridine	6600
Méthyl 10 benzo 1-2 anthracène	2720		

CHAPITRE II

MOLECULES POLYPHENYLIQUES A CYCLES INSULES

Avant d'envisager l'étude de molécules aromatiques polycycliques possédant des éléments délocalisés et dont les cycles peuvent avoir des orientations diverses, il est indispensable d'étudier tout d'abord des molécules plus simples à cycles insulés (électroniquement indépendants) et d'en déduire, si possible, l'orientation relative des cycles benzéniques.

Dans ce but, nous avons déterminé les anisotropies optiques moléculaires de composés du type polyphénylméthane en solution dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone. Certaines de ces molécules ont été étudiées par BOTHOREL au cours de sa thèse (3), mais une étude nouvelle s'imposait car depuis lors d'importantes améliorations ont été apportées à la technique de la D.R.D. L'appareillage dont nous disposons est beaucoup plus sensible et des corrections nouvelles rendent possible l'étude de composés très peu solubles avec une bonne précision.

De plus, BOTHOREL avait été obligé d'admettre, en première approximation, que l'anisotropie optique de ces molécules polyphényliques n'était due qu'aux anisotropies optiques des cycles benzéniques présents. Pouvant maintenant déterminer les anisotropies des liaisons σ existant dans ces molécules, nous avons pu en tenir compte et donc calculer les orientations des cycles benzéniques dans ces molécules polyphénuliques en solution avec plus de précision et de rigueur que BOTHOREL.

Les anisotropies optiques de quelques liaisons atomiques ainsi que celle du cycle benzénique ont été déterminées en mesurant la D.R.D. de quelques molécules adéquates . (9).

A/ DETERMINATION DES ANISOTROPIES OPTIQUES DE QUELQUES LIAISONS ATOMIQUES.

1/ *Anisotropies optiques des liaisons C-H, C-C et C=C* :

Pour déterminer les anisotropies optiques de ces liaisons, les trois composés suivants ont été choisis : le cis butène 2, le trans butène-2 et le tétraméthyl éthylène (diméthyl 2-3 butène 2).

Si l'on suppose en première approximation que la double liaison C=C dans le butène admet une symétrie de révolution, l'anisotropie optique $\gamma_{=}^2$ de cette liaison sera :

$$\gamma_{=}^2 = (\alpha_{\parallel}^{C=C} - \alpha_{\perp}^{C=C})^2 \quad \text{avec} \quad \gamma_{=} = \alpha_{\parallel}^{C=C} - \alpha_{\perp}^{C=C}$$

$\alpha_{\parallel}^{C=C}$ et $\alpha_{\perp}^{C=C}$ étant les polarisabilités optiques principales parallèlement et perpendiculairement à la double liaison C=C. On définit de la même façon les anisotropies optiques des liaisons C-C et C-H que l'on désigne par γ_C^2 et γ_H^2.

Il est aisé de calculer les anisotropies optiques des deux butènes et du tétraméthyl éthylène en fonction de γ_C^2, γ_H^2 et $\gamma_{=}$:

$$\gamma^2 \text{ cis butène-2} = \gamma_{=}^2 + \frac{7}{4}\gamma_C - \frac{1}{2}\gamma_{=} \cdot \gamma_C \qquad (I)$$

$$\gamma^2 \text{ trans butène-2} = \gamma_{cis}^2 + \frac{9}{4}\Gamma^2 \qquad (II) \text{ avec } \Gamma = \gamma_C - 2\gamma_H$$

Pour le tétraméthyl éthylène, deux résultats sont possibles suivant la valeur de l'angle des liaisons $\widehat{C=C-C}$ choisi :

$$\gamma^2 \text{ tétraméthyléthylène} = \gamma_{=}^2 + 7(\gamma_C-\gamma_H)^2 - (\gamma_C-\gamma_H)\gamma_{=} \qquad (III)$$

si cet angle est supposé égal à 120° ;

ou γ^2 tétraméthylène = $\gamma_{=}^2 + 10{,}75(\gamma_C-\gamma_H)^2 - 2{,}5(\gamma_C-\gamma_H)\gamma_{=}$ (III')

pour un angle de 111°, tel qu'il a été proposé par certains auteurs (10).

Ce système d'équations permet de calculer séparément les valeurs de Γ, γ_C, γ_H et $\gamma_=$.

Tous ces composés étant gazeux à la température ambiante, ont été cependant étudiés à l'état liquide pur à 25°C, à l'aide de la technique précédemment décrite.

L'équation II permet de calculer Γ :

$$\Gamma = 0,99 \pm 0,10 \text{ Å}^3$$

Cette valeur est en accord très satisfaisant avec celle déterminée par CLEMENT dans les alcanes ($\Gamma = 0,90 \pm 0,01$ Å^3). Il semble que les liaisons C-C et C-H aient des anisotropies optiques apparentes voisines dans les butènes et les alcanes bien que les liaisons atomiques voisines y soient différentes. Les équations III et III' combinées à l'équation I conduisent aux mêmes valeurs de γ_C , γ_H et $\gamma_=$ aux erreurs d'expérience près :

$$\gamma_C = \alpha_{\parallel}^{C-C} - \alpha_{\perp}^{C-C} = 1,42 \text{ Å}^3$$

$$\gamma_H = \alpha_{\parallel}^{C-H} - \alpha_{\perp}^{C-H} = 0,22 \text{ Å}^3$$

$$\gamma_= = \alpha_{\parallel}^{C=C} - \alpha_{\perp}^{C=C} = 3,04 \text{ Å}^3$$

2/ *Anisotropie optique du benzène* :

L'anisotropie optique apparente du cycle benzénique a été déterminée en mesurant l'intensité dépolarisée diffusée par le benzène à l'état liquide pur et en solution dans le dioxane, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau 2.

.../...

TABLEAU 2

Milieu d'étude	γ^2benzène ($Å^6$)	γbenzène ($Å^3$)
Liquide pur	30,0	5,48
Solution dans le dioxane	32,0	5,65
Solution dans le CCl_4	36,0	6,00
Solution dans le cyclohexane	39,5	6,28

On sait depuis longtemps que l'anisotropie optique moléculaire apparente du benzène n'est pas la même dans le liquide pur et en solution dans un solvant inerte tel que le cyclohexane (3) (11) (12). Les résultats précédents montrent de plus que γ^2 dépend fortement du solvant quand le benzène est étudié en solution.

Nous admettrons par la suite, en première approximation, que les cycles benzéniques insulés se trouvant dans certaines molécules polyphényliques présentent la même anisotropie optique apparente que le benzène étudié en solution dans le même solvant.

B/ ANISOTROPIE OPTIQUE ET STRUCTURE MOLECULAIRE.

Un certain nombre de molécules polycycliques a été étudié en solution dans le tétrachlorure de carbone. Ce sont des composés du type (C_6H_5)-$(CH_2)_n$-(C_6H_5), $(C_6H_5)_3MH$, $(C_6H_5)_3MX$ et $(C_6H_5)_4M$ dans lesquels M est un atome tétraédrique et X un atome d'halogène ou un groupement oxhydrile.

Comme on va le voir, la comparaison de leurs anisotropies optiques et de celles des liaisons σ qu'ils contiennent, ainsi que celles des cycles benzéniques, permet de déterminer la structure géométrique de ces composés.

Dans tous les cas, ces molécules sont supposées avoir la symétrie maximale en solution.

1/ Composés du type $(C_6H_5)-(CH_2)_n-(C_6H_5)$

a) Le diphényl 1-2 éthane ou dibenzyle (n=2)

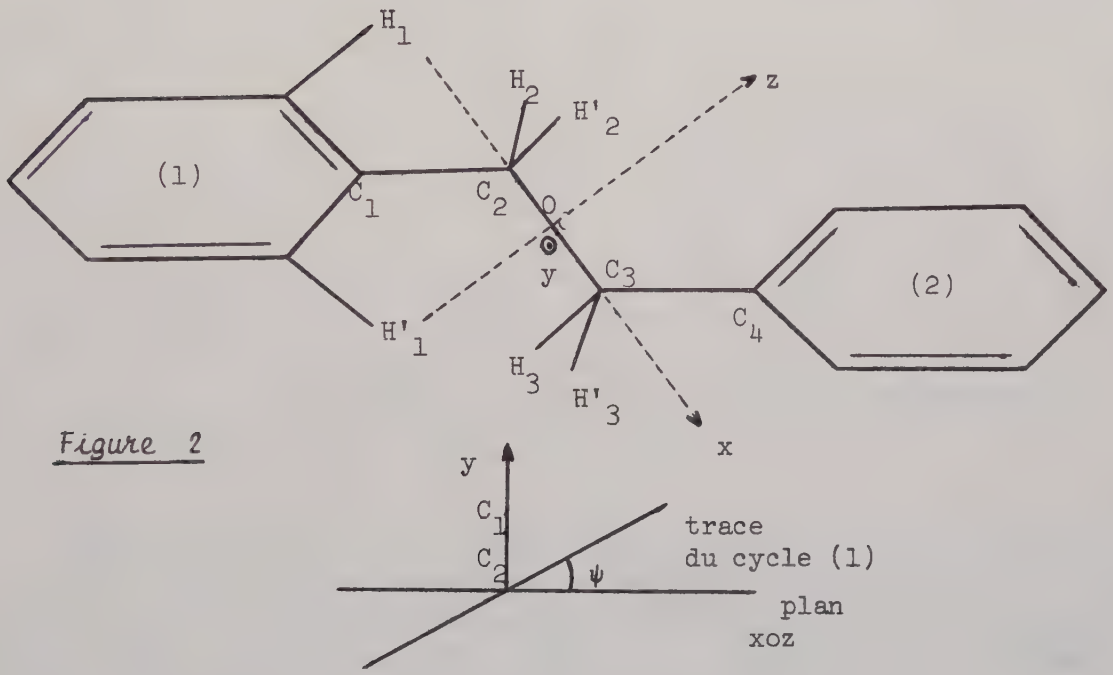


Figure 2

L'étude aux rayons X du dibenzyle solide a montré que les deux cycles sont parallèles mais non coplanaires, chaque cycle faisant un angle $\psi = 108°30'$ avec le plan du chaînon aliphatique (13)(14).

Supposons qu'en solution les deux cycles soient parallèles et voyons si l'anisotropie optique moléculaire du dibenzyle est en accord avec cette hypothèse. Il est possible de calculer l'anisotropie optique de cette molécule à partir de celles des cycles, et des liaisons C-C et C-H, à l'aide de la méthode décrite au chapitre I.

Choisissons de repérer les directions des liaisons dans l'espace à l'aide d'un système d'axes de référence OXYZ représenté

sur la Fig. 2. Le calcul conduit aux composantes suivantes du tenseur de polarisabilité (1) :

$$\alpha_{xx} = -\frac{16}{9}\gamma_\psi \sin^2\psi + \left[2\,\alpha_{\parallel}^{\psi} + \frac{11}{9}\,\alpha_{\parallel}^{C-C} + \frac{16}{9}\,\alpha_{\perp}^{C-C} + \frac{2}{9}\,\alpha_{\parallel}^{C-H} + \frac{16}{9}\,\alpha_{\perp}^{C-H}\right]$$

$$\alpha_{yy} = 2\,\gamma_\psi \sin^2\psi + \left[2\,\alpha_{\perp}^{\psi} + 3\,\alpha_{\perp}^{C-C} + \frac{8}{3}\,\alpha_{\parallel}^{C-H} - \frac{2}{3}\,\alpha_{\perp}^{C-H}\right]$$

$$\alpha_{zz} = -\frac{2}{9}\,\gamma_\psi \sin^2\psi + \left[2\,\alpha_{\parallel}^{\psi} + \frac{16}{9}\,\alpha_{\parallel}^{C-C} + \frac{11}{9}\,\alpha_{\perp}^{C-C} - \frac{8}{9}\,\alpha_{\parallel}^{C-H} + \frac{26}{9}\,\alpha_{\perp}^{C-H}\right]$$

$$\alpha_{xy} = -\frac{2}{3}\,\gamma_\psi \sin\psi \cos\psi$$

$$\alpha_{yz} = \frac{4\sqrt{2}}{3}\,\gamma_\psi \cos\psi \sin\psi$$

$$\alpha_{xz} = \frac{4\sqrt{2}}{9}\,\gamma_\psi \sin^2\psi + \frac{4\sqrt{2}}{9}\,\Gamma$$

avec $\Gamma = \gamma_C - 2\,\gamma_H$

et à l'anisotropie optique moléculaire ci-dessous :

$$\gamma^2 = -\frac{16}{3}\,\gamma_\psi\,\Gamma \sin^2\psi + 4\,\gamma_\psi^2 + 6\,\gamma_\psi\Gamma + \frac{11}{3}\,\Gamma^2$$

La valeur expérimentale de γ^2 est de 149 ± 4 Å^6.

d'où :

$$\sin\psi \simeq 1$$

$$\psi = 90° \pm 15°$$

(1) γ^2_ψ est l'anisotropie optique : $\gamma_\psi = \alpha_{\parallel}^{\psi} - \alpha_{\perp}^{\psi}$: $\alpha_{\parallel}^{\psi}$ est la polarisabilité optique principale dans le plan du benzène, $\alpha_{\perp}^{\psi}$ perpendiculairement à ce plan. Pour calculer l'anisotropie optique d'un cycle benzénique dans le dibenzyle il faut naturellement tenir compte de la substitution d'une liaison C-H par une liaison C-C.

Cet angle est différent de celui trouvé dans le cristal. Il ne faut d'ailleurs pas s'étonner de trouver un angle plus petit dans le cristal qu'en solution (71°30' au lieu de 90°), l'empilement compact des molécules dans le cristal produisant peut-être un léger écrasement de chaque molécule. L'interprétation de l'anisotropie optique moléculaire expérimentale du dibenzyle permet donc de déterminer la conformation du dibenzyle en solution : elle est semblable à celle qui existe dans le cristal, les deux cycles sont parallèles et fixes par rapport au chaînon aliphatique [1]. Il est relativement facile de calculer les distances entre atomes d'hydrogène les plus proches dans le dibenzyle (les atomes H_1 et H_2 par exemple sur la Fig. 2).

La distance $\overline{H_1 \ldots H_2}$ est donnée par la relation :

$$\overline{H_1 \circ\circ\circ H_2}^2 = d^2 + \ell^2 + m^2 - d\ell - m\cos\beta\,(2\ell - d) - md\sqrt{3}\,\sin\beta\cos\left(\frac{2\pi}{3} - \psi\right) \quad (3)$$

avec $d = (C\text{-}C)_{arom} + C\text{-}H = 2{,}49$ Å (3) ; $\ell = (C\text{-}C)_{aliph.} + (C\text{-}C)_{arom.} = 2{,}89$ Å

$m = C\text{-}H = 1{,}10$ Å ; $\beta = 109°28'$ (3)

On trouve : $\overline{H_1 H_2} = 2{,}43 \pm 4$ Å

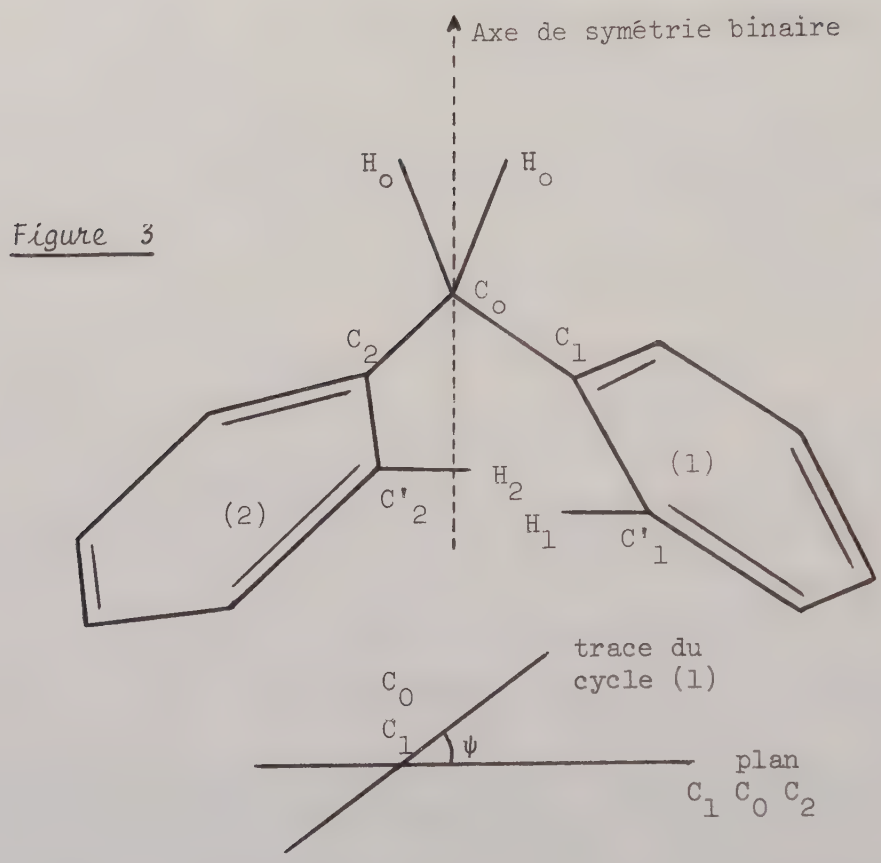
On admet généralement pour l'hydrogène un rayon de Van der Waals de 1,15-1,20 Å, d'où une distance minimale entre deux atomes de 2,30-2,40 Å. Par conséquent, dans le dibenzyle en solution, les atomes d'hydrogène sont en contact, les cycles sont bloqués par rapport au chaînon aliphatique, dans la position la plus stable.

(1) *L'anisotropie optique moléculaire du dibenzyle étant essentiellement due à celle des cycles benzéniques, la comparaison immédiate de* γ^2 *à l'anisotropie optique du benzène montre que les cycles doivent être parallèles*

$$\left(\left[\frac{\gamma^2 \text{dibenzyle}}{\gamma^2 \text{benzène}} \right]^{\text{solvant}}_{CCl_4 \simeq 4} \right) \quad (2)\ (3)$$

b) Le diphénylméthane (n = 1)

Figure 3



La molécule de diphénylméthane peut admettre un axe de symétrie binaire. Nous admettrons qu'il existe dans la molécule en solution.

Un calcul analogue à celui du dibenzyle conduit à l'expression suivante :

$$\gamma^2 = \frac{16}{3}\gamma_\psi^2 \sin^4\psi - \sin^2\psi\left[8\gamma_\psi^2 + \frac{16}{3}\gamma_\psi\gamma_C - \frac{32}{3}\gamma_\psi\gamma_H\right] + 4\gamma_\psi^2 + \frac{4}{3}\gamma_C\gamma_\psi$$
$$+ \frac{4}{3}\gamma_C\left(2\gamma_\psi + \frac{2}{3}\gamma_C\right) - \frac{8}{3}\gamma_H\left(3\gamma_\psi + 2\gamma_C\right) + \frac{16}{3}\gamma_H^2 + \frac{4}{9}\gamma_C^2$$

ψ est l'angle que fait chaque cycle benzénique avec le plan contenant les liaisons cycle-atome de carbone central.

La valeur expérimentale de l'anisotropie optique moléculaire est :

$$\gamma^2 = 78 \pm 3 \text{ Å}^6$$

En remplaçant les anisotropies optiques des liaisons par les valeurs déterminées précédemment, le calcul conduit à :

$$\psi = 37° \pm 2°$$

Connaissant l'orientation des cycles benzéniques, il devient possible de calculer les distances entre atomes d'hydrogène et de carbones les plus proches, situés en ortho de chaque cycle (H_1 et H_2 , C'_1 et C'_2) (3). Les relations qui donnent ces distances sont les suivantes :

$$\overline{C....C}^2 = 3\, d^2 \sin^2\psi + \left[d\sqrt{3} \cos\psi \cos\beta + (2\,l - d) \sin\beta \right]^2$$

avec : $\beta = 109°28'$

$l = C_{\text{aromatique}} - C_{\text{aliphatique}} + C_{\text{aromatique}} - C_{\text{aromatique}} = 2{,}93$ Å

$d = C_{\text{aromatique}} - C_{\text{aromatique}} = 1{,}39$ Å

Pour la distance $\overline{H....H}$, la relation est la même, à condition de prendre $d = C_{\text{arom.}} - C_{\text{arom.}} + C\text{-}H = 1{,}39 + 1{,}10 = 2{,}49$ Å

d'où :

$$\overline{C....C} = 2{,}94 \pm 0{,}03 \text{ Å}$$
$$\overline{H....H} = 2{,}70 \pm 0{,}03 \text{ Å}$$

D'une manière analogue, on peut déterminer la distance minimale entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène de deux cycles voisins.

$$\overline{C....H}^2 = \frac{3}{4}(d + d') \sin^2\psi + \left[\frac{d + d'}{3} \sqrt{3} \cos\psi \cos\beta + \left(\frac{4l - d - d'}{2} \right) \sin\beta \right]^2$$
$$+ \left[\left(\frac{d - d'}{2} \right) \sqrt{3} \sin\beta \cos\psi + \cos\beta \right]^2$$

avec $d = C_{\text{arom.}} - C_{\text{arom.}} = 1{,}39$ Å et $d' = C_{\text{arom.}} - C_{\text{arom.}} + C\text{-}H = 2{,}49$ Å

d'où :

$$\overline{C....H} = 2{,}65 \text{ Å}$$

Le rayon de Van der Waals de l'hydrogène étant égal à 1,15-1,20 Å, l'étude des valeurs expérimentales de $\overline{H....H}$ et $\overline{C....C}$ montre que dans le diphénylméthane, les atomes de carbone

sont en contact, mais pas les atomes d'hydrogène. Dans le graphite deux cycles benzéniques parallèles sont à 3,35 Å l'un de l'autre (16); on voit ici que deux atomes de carbone de deux cycles différents peuvent se trouver à une distance plus courte, 3 Å environ (1), quand les deux cycles sont en contact par la tranche.

2°/ Composés du type $(C_6H_5)_3MH$

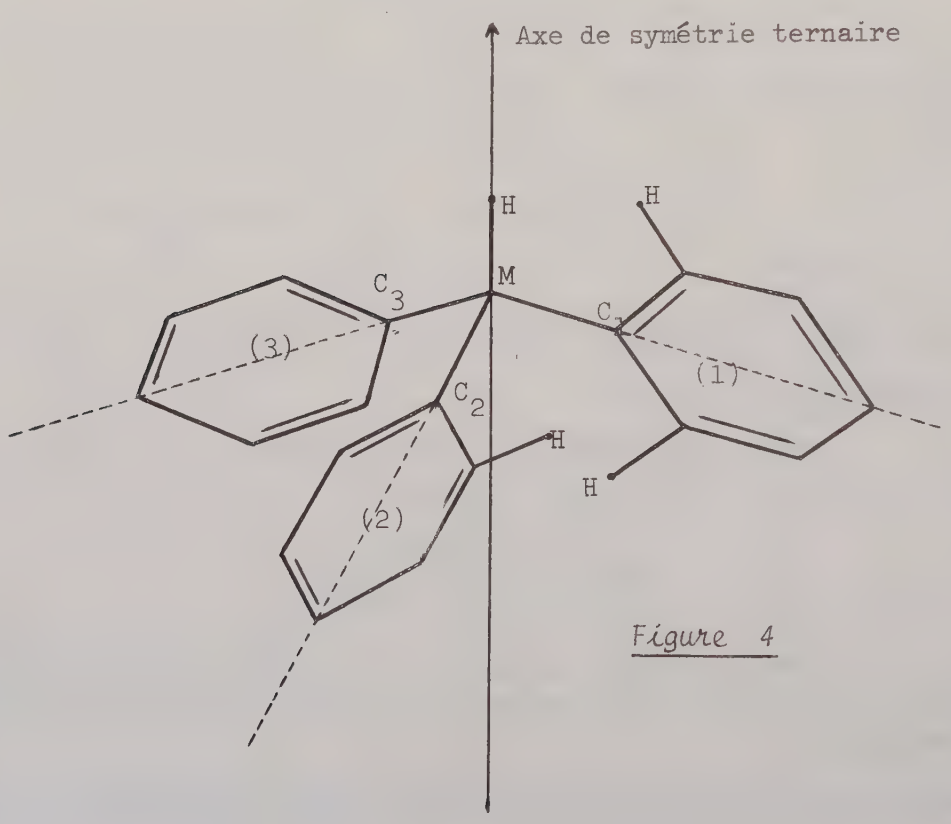


Figure 4

(1) Cette distance C...C de 2,94 Å conduit à un rayon d'encombrement du carbone dans le cycle de 1,47 Å. Or si on retranche à la distance C...H (2,65 Å) le rayon habituel de l'hydrogène (1,15-1,20 Å), on retrouve également cette valeur de 1,45-1,50 Å environ. Les atomes de carbone et d'hydrogène pourraient donc être également en contact.

Ces molécules peuvent posséder un axe de symétrie ternaire. Le calcul tensoriel conduit à l'anisotropie optique moléculaire théorique suivante :

$$\gamma^2 = \left[\frac{9}{2}\sin^2\beta\left[(\gamma_C-\gamma_H) - \sin^2\psi\,(\gamma_\psi+\gamma_C-\gamma_H)\right] + \frac{3}{2}\,(\gamma_\psi-\gamma_C+\gamma_H)+\gamma_H\right]^2$$

$$\beta = 109°28'$$

ψ est l'angle que fait chaque cycle benzénique avec le plan contenant son axe de liaison avec l'atome de carbone central et l'axe de symétrie ternaire.

a) Le triphénylméthane

En remplaçant γ^2 par sa valeur expérimentale (53 Å), on obtient : $\psi = 56°30' \pm 1°$

Par conséquent, chaque cycle doit faire un angle de 56° environ avec le plan contenant son axe de liaison et l'axe ternaire. (1)

Comme dans le diphénylméthane (3), il est possible de calculer les distances minimales $\overline{H...H}$ et $\overline{C...C}$:

$$\overline{C...C}^2 \text{ (ou } \overline{H...H}^2) = \frac{3}{4}\,d^2\cos^2\psi\,(1 + 3\sin^2\beta) + \frac{3}{4}\left[d\sin\psi-(2l-d)\sin\beta\right]^2$$

avec, pour : $\overline{C...C}$ $\quad d = 1{,}39$ Å $\quad l = 2{,}93$ Å

et pour : $\overline{H...H}$ $\quad d = 2{,}49$ Å $\quad l = 2{,}93$ Å

ce qui conduit à : $\overline{C...C} = 2{,}94 \pm 0{,}03$ Å $\quad \overline{H...H} = 2{,}49 \pm 0{,}03$ Å

On remarque que la distance $\overline{C...C}$ est identique à celle déterminée dans le diphénylméthane, ce qui signifie que le contact se fait encore ici par l'intermédiaire des atomes de carbone de deux cycles voisins. Le calcul conduit également à la distance $\overline{C...H}$ suivante :

$$\overline{C...H} = 2{,}40 \pm 0{,}03 \text{ Å}$$

(1) *Par un calcul théorique d'énergie stérique, ADRIAN (17) trouve =50° alors qu'ARONEY et LE FEVRE (18) déterminent un angle de 45° par effet Kerr. Cette dernière valeur semble affectée d'une incertitude assez importante.*

Dans le triphénylméthane, les atomes d'hydrogène seraient également en contact, ainsi que les atomes de carbone et d'hydrogène situés en ortho de cycles différents.

On peut se demander si la contribution des anisotropies optiques des liaisons ($C_{arom.}$-$C_{aliph.}$ et C-H) à l'anisotropie optique moléculaire est importante. Pour cela, il suffit d'annuler γ_C et γ_H dans les formules donnant l'anisotropie optique théorique du diphénylméthane et du triphénylméthane.

Le Tableau 3 contient les valeurs de ψ, $\overline{H...H}$ et $\overline{C...C}$ dans les deux hypothèses ainsi que les résultats obtenus primitivement par BOTHOREL (3).

On remarque que la contribution des liaisons σ est plus importante dans le diphénylméthane que dans le triphénylméthane.

TABLEAU V

	ψ liaisons π et σ	ψ liaisons π	ψ Bothorel	$\overline{C...C}$ (Å) liaisons π et σ	$\overline{C...C}$ (Å) liaisons π	$\overline{C...C}$ (Å) Bothorel	$\overline{H...H}$ (Å) liaisons π et σ	$\overline{H...H}$ (Å) liaisons π	$\overline{H...H}$ (Å) Bothorel
Diphénylméthane	37°	33°	30°30'	2,94	2,80	2,74	2,70	2,40	2,28
Triphénylméthane	56°30'	56°	59°	2,92	2,94	2,81	2,47	2,49	2,32

Il est intéressant d'étudier un composé dans lequel l'atome central de carbone est remplacé par un atome plus volumineux mais toujours tétraédrique (le silicium par exemple) pour étudier l'effet de cette substitution sur l'orientation des cycles benzéniques.

b) Le triphénylsilane

La formule établie pour le triphénylméthane reste valable dans le cas de cette molécule à condition de remplacer les

anisotropies optiques des liaisons C-C et C-H par celles des liaisons C-Si et SiH.
Ces anisotropies optiques n'ont pas pu être déterminées jusqu'à présent mais nous avons vu que dans le triphénylméthane, la contribution des liaisons σ est très faible. En première approximation, on peut la négliger. Dans ces conditions, le calcul conduit à la valeur suivante de ψ :

$$\psi = 62°30' \pm 1°$$

Par conséquent, dans le triphénylsilane, chaque cycle doit faire un angle de 62° environ avec le plan contenant son axe de liaison avec l'atome central de silicium et l'axe de symétrie ternaire.

A partir de cette valeur, il devient possible de calculer les distances minimales $\overline{C...C}$, $\overline{C...H}$ et $\overline{H...H}$ (3).

$$l = C_{arom.} - C_{arom.} + Si - C = 1,39 + 1,90 = 3,29 \text{ Å} \qquad (19)$$

$$\overline{C...C} = 3,35 \pm 0,04 \text{ Å}$$

$$\overline{C...H} = 2,53 \pm 0,03 \text{ Å}$$

$$\overline{H...H} = 2,38 \pm 0,03 \text{ Å}$$

Les distances $\overline{H...H}$ et $\overline{C...H}$ sont du même ordre de grandeur que dans le triphénylméthane, l'écart entre ces valeurs et celles trouvées pour le triphénylméthane pourrait être dû au fait qu'on a négligé l'anisotropie optique des liaisons C-Si et Si-H. Dans le triphénylsilane, les atomes d'hydrogène de cycles différents sont en contact, mais pas les atomes de carbone ($C...C > 2,90$ Å).

3/ *Composés du type* $(C_6H_5)_3MX$:

a) Le triphénylcarbinol

En raison de sa très faible solubilité, ce composé a été étudié en solution dans le tétrachlorure de carbone à des fractions molaires de l'ordre de 5.10^{-3}.

On peut encore admettre que les anisotropies des liaisons C-C et C-O-H apportent une contribution négligeable à l'anisotropie optique de la molécule. La formule établie dans le cas du triphénylméthane permet de calculer l'angle ψ à partir de la valeur expérimentale de l'anisotropie optique moléculaire ($\gamma^2 = 54 \pm 2$ Å)

$$\psi = 56° \pm 2°$$

Cette valeur est identique à celle déterminée dans le triphénylméthane. On doit s'attendre à ce que les cycles benzéniques aient la même configuration dans le triphénylméthane et le triphénylcarbinol. Le résultat précédent est donc logique, si l'on admet qu'aux faibles concentrations utilisées, le triphénylcarbinol est pratiquement monomère. Le calcul conduirait au même résultat si le triphénylcarbinol était partiellement polymérisé, mais les molécules liées dans le polymère n'ayant aucune corrélation d'orientation. L'encombrement stérique autour de la fonction oxhydrile tendrait à faire choisir plutôt l'hypothèse du monomère, en attendant que d'autres techniques permettent de conclure définitivement. On sait cependant que le degré d'association des carbinols et silanols diminue fortement lorsque l'encombrement stérique croît (20).

b) Le triphénylsilanol :

Les fractions molaires des solutions dans le tétrachlorure de carbone sont de l'ordre de 4.10^{-3}. Il est possible de déterminer l'angle ψ en utilisant la même formule que pour le triphénylméthane à condition de négliger la contribution des liaisons C-Si et Si-OH dans l'anisotropie optique de la molécule.

La valeur expérimentale de γ^2 (104 ± 4 Å) conduit à la valeur de l'angle :

$$\psi = 63° \pm 2°$$

Cet angle est identique à celui trouvé dans le cas du triphénylsilane. Les conclusions tirées de la comparaison triphénylméthane-triphénylcarbinol sont transposables : le triphénylsilanol doit être pratiquement à l'état de monomère quand il se trouve en solution dans le tétrachlorure de carbone à des fractions molaires inférieures à 5.10^{-3}.

c) Le chlorotriphénylméthane :

L'anisotropie optique moléculaire théorique est donnée par la relation :

$$\gamma^2 = \left[\frac{9}{2}\sin^2\beta\left[(\gamma_C-\gamma_H) - \sin^2\psi(\gamma_\psi+\gamma_C-\gamma_H\right] + \frac{3}{2}(\gamma_\psi-\gamma_C+\gamma_H)' + \gamma_X\right]^2$$

γ_X^2 est l'anisotropie optique de la liaison C-Cl. Cette valeur a été déterminée dans le chloroéthane par CLEMENT (21) : $\gamma_C = 2,45$ Å^3. Si l'on suppose quel'orientation des cycles benzéniques est la même dans le triphénylméthane et le chlorotriphénylméthane ($\psi = 56°$) nous pouvons calculer l'anisotropie optique que devrait présenter cette molécule :

$$\gamma^2_{\text{calculé}} = 27 \text{ Å}^6$$

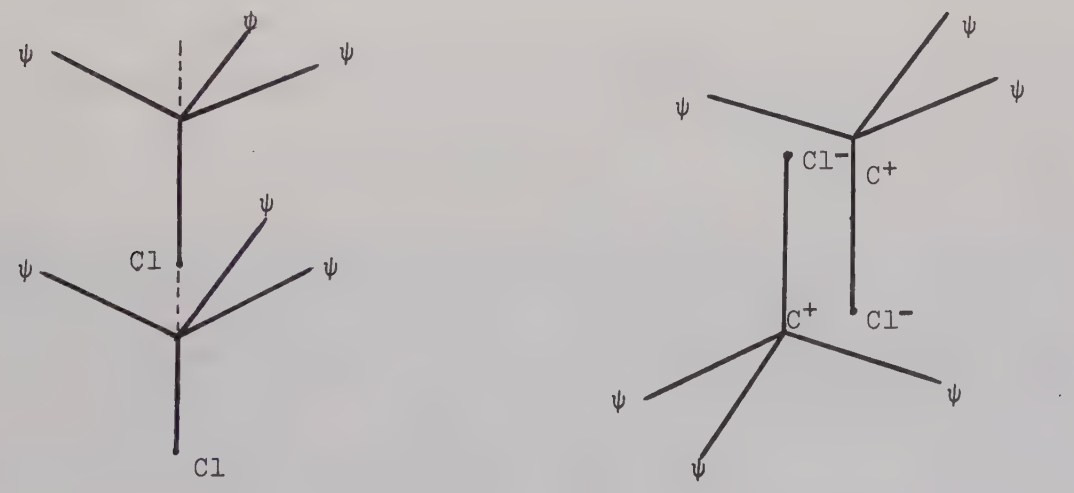
Or, la valeur expérimentale est :

$$\gamma^2_{\text{expérimental}} = 57 \pm 3 \text{ Å}^6$$

Ce résultat peut s'interprêter de deux façons :

- la molécule est double;
- la molécule est simple mais les cycles ne sont pas insulés.

Molécule double : on pourrait obtenir une molécule double assez stable en mettant bout à bout deux molécules de chlorotriphénylméthane; l'atome de chlore de la deuxième molécule viendrait se placer sur l'axe ternaire de la première en étant en contact avec les atomes d'hydrogène des cycles benzéniques (Fig. 5 a).



(a) (b)

Figure 5

Les liaisons du type Van der Waals entre l'atome de chlore et les atomes d'hydrogène donneraient à l'ensemble une

certaine stabilité (1).

Une deuxième hypothèse consiste à envisager deux molécules liées suivant le schéma de la Fig. 5 b, peut-être par liaison quadrupolaire. Dans cette structure, les axes de symétrie ternaire sont encore parallèles. Une structure de ce type a été proposée par C. STORA pour expliquer le spectre de diffraction des rayons X du bromotriphénylméthane cristallisé (22).

En attribuant à la liaison C-Cl l'anisotropie optique déterminée dans le chloroéthane, et en supposant ψ égal à 56° comme dans le triphénylméthane, l'anisotropie optique d'une telle molcécule double serait :

$$\gamma^2 = 2 \times 27 = 54 \text{ Å}^6$$

On remarque que cette valeur calculée coïncide aux erreurs d'expérience près avec celle déterminée expérimentalement.

Une telle structure permettrait donc de rendre compte de l'anisotropie optique expérimentale.

Molécule simple : On pourrait également supposer que la substitution de l'atome d'hydrogène du triphénylméthane par le chlore très électronégatif introduit une légère délocalisation électronique entre les cycles benzéniques par l'intermédiaire de l'atome de carbone central. Pour tenter de vérifier cette hypothèse, on peut faire le calcul suivant : admettons que l'effet supposé du chlore porte essentiellement sur la structure électronique de chaque cycle, modifiant son anisotropie optique; on trouve ainsi :

$$\gamma_\psi = 8 \text{ Å}^3$$

L'anisotropie optique moléculaire du benzène en solution dans le tétrachlorure de carbone est :

$$\gamma_\psi = 6 \text{ Å}^3$$

Cette hypothèse supposerait par conséquent une exaltation très importante de γ_ψ. En effet, comme on le verra plus loin, on peut calculer l'anisotropie optique du cycle benzénique dans le chlorobenzène en faisant porter arbitrairement sur le cycle seulement toute l'action du chlore. En supposant que :

$$\gamma_{Cl} = 2{,}45 \text{ Å}^3$$

On obtient :

$$\gamma_\psi = 7 \text{ Å}^3$$

(1) *D'après ce modèle, on pourrait concevoir un polymère en ligne, mais l'instabilité croîtrait très vite en fonction du nombre de molécules associées.*

Or, la valeur de γ_ψ d'un cycle benzénique perturbé par un atome de chlore ne peut pas être plus importante dans le chlorotriphénylméthane que dans le chlorobenzène. En effet, dans ce dernier cas, il existe un fort effet mésomère qui ne peut pas exister dans le dérivé chloré du triphénylméthane.

Par conséquent, l'hypothèse de la molécule simple est peu vraisemblable, il semble que, même en solution, le chlorotriphénylméthane s'associe sous forme de dimère très orienté, admettant un axe de symétrie ternaire. Il serait souhaitable évidemment que d'autres techniques puissent confirmer cette conclusion.

4/ Composés du type $(C_6H_5)_4M$

Cette étude a porté sur le tétra para isopropyl phényl silane, le tétra phényl silane, le tétra phényl stannane et le tétra phényl plombane.

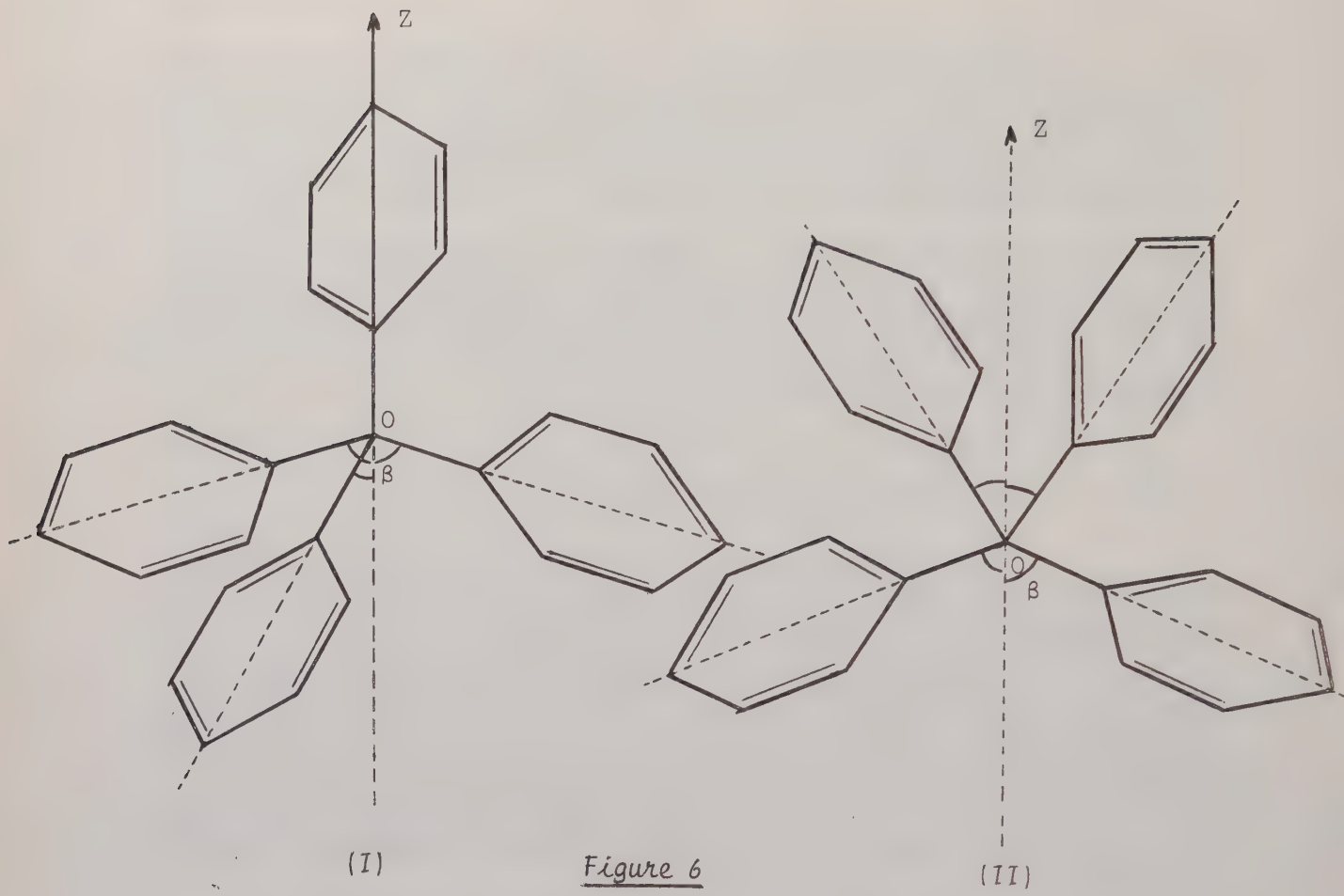
La solubilité de ces composés est très faible dans le tétrachlorure de carbone et, de plus, leur anisotropie est assez petite, leur étude par D.R.D. est donc très difficile. Cependant, grâce à la grande sensibilité de la méthode utilisée, il a été possible de déterminer les anisotropies optiques correspondantes avec une précision suffisante, toutefois moins bonne que dans le cas des polyphényles envisagés jusqu'ici.

Deux structures de grande symétrie peuvent être envisagées pour les composés du type $(C_6H_5)_4M$. (voir Fig. 6 p. suivante).

Une première structure (I) peut être obtenue en considérant le composé comme formé d'une molécule de triphénylméthane sur l'axe ternaire de laquelle se place le quatrième cycle benzénique. Nous appellerons structure (A_3) une structure de ce type (les trois cycles de base admettent un axe de symétrie ternaire OZ).

La deuxième structure (II) est formée par la combinaison de deux molécules de diphénylméthane. Cette structure possède un axe de symétrie inverse $A_{4(OZ)}$. Il est possible de calculer les anisotropies optiques de chacune des deux formes (3).

Dans ce cas précis, les liaisons σ C-Si, C-Sn, C-Pb ont les mêmes directions que les liaisons C-H dans le méthane et par conséquent n'ont aucune influence sur l'anisotropie optique moléculaire.



(I) *Figure 6* (II)

Structure du type triphénylméthane (A_3)

On montre aisément que l'angle ψ est donné par la relation :

$$\sin^2\psi \sin^2\beta = \frac{4 + \sqrt{4m^2 - 3}}{9}$$

avec :

$$m^2 = \frac{\gamma^2 \text{ polyphényle}}{\gamma^2 \text{ benzène}} ,$$

le polyphényle et le benzène étant étudiés en solution dans le même solvant (3).

Structure du type diphénylméthane $(\overline{A_4})$

La relation obtenue est différente de la précédente :

$$3 \sin^2\psi \sin^2\beta = \pm \frac{m}{2} + 1$$

Pour chacune des molécules étudiées, il faut déterminer la structure qui correspond le mieux aux valeurs expérimentales avec un encombrement stérique normal des atomes.

a) Tétraphénylsilane et tétraparaisopropylphénylsilane :

Les résultats expérimentaux étant identiques aux erreurs d'expérience près, une seule discussion est nécessaire.

— Structure $(\overline{A_4})$

D'après la relation précédente et la valeur expérimentale de m^2, deux solutions sont possibles :

$$\psi_1 = 21° \pm 2° \qquad \psi_2 = 69° \pm 2°$$

Pour chaque valeur de ψ, nous pouvons calculer la distance $\overline{H...H}$ minimale comme dans le cas du diphénylméthane :

ψ_1 conduit à $\overline{H...H}$ = 1,84 Å ,

ψ_2 conduit à $\overline{H...H}$ = 1,53 Å .

Ces distances minimales sont nettement inférieures à la distance de Van der Waals habituelle de 2,30-2,40 Å.

— Structure $(\overline{A_3})$

Une seule valeur de ψ est physiquement possible :

$$\psi = 63°30' \pm 3°$$

Les distances minimales correspondantes sont :

$$\overline{C...C} = 3,30 \pm 0,08 \text{ Å}$$
$$\overline{H...H} = 2,31 \pm 0,07 \text{ Å}$$

Ces distances sont égales, aux erreurs d'expérience près, à celles trouvées dans le triphénylsilane. Cette structure semble compatible avec l'encombrement stérique des trois cycles disposés autour du pseudo-axe ternaire. L'orientation de ces trois cycles serait la

même dans le tétraphénylsilane et le triphénylsilane.

En conclusion, la structure (A_3) semble la plus probable dans le tétraphénylsilane en solution dans le tétrachlorure de carbone.

b) Tétraphénylstannane :

— Structure (A_4)

Deux solutions sont mathématiquement possibles :

$\psi_1 = 15° \pm 5°$; $\psi_2 = 75° \pm 10°$

Pour ψ_1, la distance minimale serait : $\overline{H....H} = 1,76$ Å

Pour ψ_2, la distance minimale serait : $\overline{H....H} = 1,00$ Å

Comme dans le cas du tétraphénylsilane, ces distances sont trop courtes, cette structure est très peu probable.

— Structure (A_3)

Le calcul conduit à :

$\psi = 69° \pm 3°$ et $\overline{H...H} = 2,34 \pm 0,10$ Å

$\overline{C...C} = 3,67 \pm 0,13$ Å

Ces valeurs sont encore en faveur d'une structure du type (A_3).

c) Tétraphénylplombane :

— Structure (A_4)

On obtient :

$\psi_1 = 5° + 5°$; $\psi_2 = 90° \pm 15°$

$\overline{H...H} = 1,66$ Å $\overline{H...H} = 0,20$ Å

Ces distances sont encore nettement trop courtes.

— Structure (A_3)

Il n'existe qu'une solution possible :

$\psi = 73°30' \pm 4°$

Les distances minimales sont les suivantes :

$$\overline{H...H} = 2,25 \pm 0,11 \text{ Å}$$
$$\overline{C...C} = 3,71 \pm 0,13 \text{ Å}$$

Les atomes d'hydrogène seraient en contact suivant la distance habituelle de Van der Waals; c'est un résultat trouvé systématiquement auparavant dans les molécules de ce type.

Il semble donc que ce soit bien la forme (A_3) qui soit la plus probable. Cependant jusqu'ici nous n'avons pas tenu compte de l'encombrement stérique du quatrième cycle benzénique dans cette structure (A_3). Il faut montrer que dans tous les cas étudiés, le quatrième cycle peut venir se fixer sur l'atome central, sans être gêné par les trois autres cycles.

Encombrement stérique du quatrième cycle benzénique

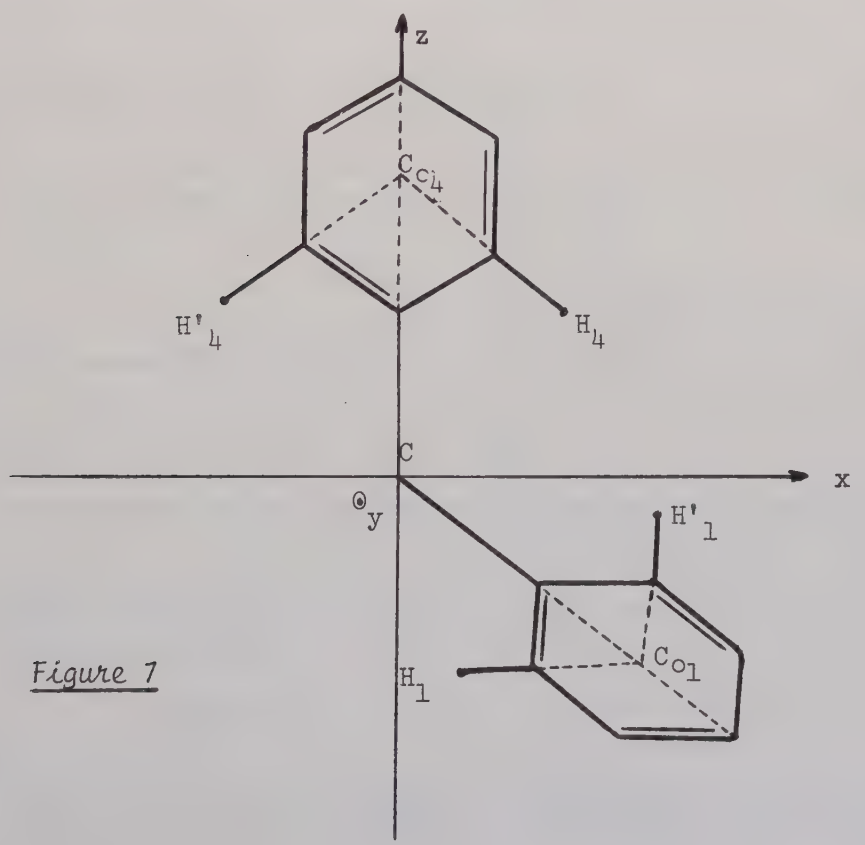


Figure 7

Considérons le système d'axes principaux Cxyz rattaché à la molécule de triphénylméthane, C étant l'atome central. Le quatrième cycle est situé dans le plan xCz. Au cours de la rotation de ce cycle autour de l'atome central, les atomes d'hydrogène H'_1 , H'_2 , H'_3 des trois autres cycles peuvent venir en contact avec les atomes H_4 et H'_4 du quatrième cycle, H'_4 se déduisant de H_4 par une rotation du cycle de 180°.

Les calculs ont été faits pour les molécules $(C_6H_5)_4Si$, $(C_6H_5)_4Sn$ et $(C_6H_5)_4Pb$.

Il faut calculer les distances $H'_1 H_4$, $H'_1 H_4$, $H'_3 H_4$ puis $H'_1 H'_4$, $H'_2 H'_4$ et $H'_3 H'_4$. Ces distances sont données par les relations suivantes :

$(C_6H_5)_4 Si$:

$$\overline{H'_1H'_4}^2 = 16{,}50 + 8{,}20\cos\theta + 9{,}50\sin\theta$$

$$\overline{H'_2H'_4}^2 = 16{,}50 + 4{,}15\cos\theta - 11{,}50\sin\theta$$

$$\overline{H'_3H'_4}^2 = 16{,}50 - 12{,}35\cos\theta + 2{,}35\sin\theta$$

$(C_6H_5)_4 Sn$:

$$\overline{H'_1H'_4}^2 = 19{,}80 + 8{,}60\cos\theta + 10{,}50\sin\theta$$

$$\overline{H'_2H'_4}^2 = 19{,}80 + 4{,}80\cos\theta - 12{,}70\sin\theta$$

$$\overline{H'_3H'_4}^2 = 19{,}80 - 13{,}40\cos\theta + 2{,}20\sin\theta$$

$(C_6H_5)_4 Pb$:

$$\overline{H'_1H'_4}^2 = 21{,}80 + 8{,}90\cos\theta + 10{,}50\sin\theta$$

$$\overline{H'_2H'_4}^2 = 21{,}80 + 4{,}65\cos\theta - 12{,}95\sin\theta$$

$$\overline{H'_3H'_4}^2 = 21{,}80 - 13{,}55\cos\theta + 2{,}45\sin\theta$$

θ est l'angle que fait le quatrième cycle benzénique avec le plan contenant l'axe de liaison du premier cycle et le pseudo-axe ternaire.

Les distances $H'_1 H_4$, $H'_2 H_4$ et $H'_3 H_4$ sont obtenues en remplaçant θ par $\theta + \pi$ dans les relations donnant respectivement $H'_1 H'_4$, $H'_2 H'_4$, $H'_3 H'_4$. On peut tracer, pour chaque composé ces distances minimales en fonction de l'angle θ (voir Fig. 8, 9, 10). Les distances $H'_1 H'_4$ et $H'_2 H_4$ sont toujours supérieures à 2,3 Å , quelle que soit la valeur de l'angle θ .

Tétraphénylsilane :

Il existe trois domaines de valeurs de l'angle θ pour lesquelles les distances minimales entre les atomes d'hydrogène du quatrième cycle et des trois autres sont supérieures ou égales à 2,30 Å. Ces trois domaines de θ sont naturellement placés à 60° l'un de l'autre (parties hachurées sur l'axe θ). Par conséquent, l'encombrement stérique de cette structure permet normalement la mise en place du quatrième cycle.

Tétraphénylstannane et tétraphénylplombane :

Quelle que soit la valeur de l'angle θ , toutes les distances H...H sont supérieures à 2,30-2,40 Å , et le quatrième cycle peut toujours se placer sur le pseudo axe ternaire.

En résumé, l'étude des molécules du type $(C_6H_5)_4M$ en solution dans le tétrachlorure de carbone permet de tirer les conclusions suivantes : la structure du type diphénylméthane $(\overline{A_4})$ est incompatible avec les anisotropies optiques expérimentales des tétraphénylsilane, stannane et plombane en solution. Une structure du type triphénylméthane (A_3) est possible pour ces molécules en solution, compte tenu de l'encombrement stérique et des anisotropies optiques mesurées. Selon cette seconde hypothèse, le calcul montre que les atomes d'hydrogène les plus proches sont en contact suivant la somme des rayons de Van der Waals communément admis. Dans ce cas, l'énergie interne de la molécule est minimale, ce qui est en faveur de la stabilité maximale.

Cependant, l'étude aux rayons X de ces molécules à l'état cristallisé conduit à des conclusions opposées. Dans les cristaux de ces dérivés, les molécules sont disposées selon la structure $(\overline{A_4})$ (23) (24). Le calcul montre que les orientations déduites des études cristallographiques conduisent à des distances entre atomes d'hydrogène situés en ortho des cycles, supérieures à la distance "normale" de 2,30-2,40 Å. Mais il faut remarquer que pour qu'un réseau

cristallin ait une énergie minimale, l'orientation des cycles doit permettre la formation d'un nombre maximal de liaisons de Van der Waals inter ou intramoléculaires, l'empilement étant le plus compact possible. On peut penser que la structure symétrique qui se prête le mieux à ce résultat est celle possédant un axe de symétrie inverse $\overline{A}_4$ et non pas celle du type A_3 qu'on trouve en solution. Cette conclusion donne à penser qu'il peut être dangereux d'admettre à priori que la structure d'un composé organique déterminé par diffraction des rayons X du cristal est la même en solution. C'est cependant ce qu'on fait souvent pour les molécules d'intérêt pharmacodynamique ou biologique. Il est vrai qu'il existe très peu de techniques permettant de déterminer la configuration des molécules organiques en solution. Les résultats précédents montrent que la diffusion Rayleigh dépolarisée doit être comptée parmi elles.

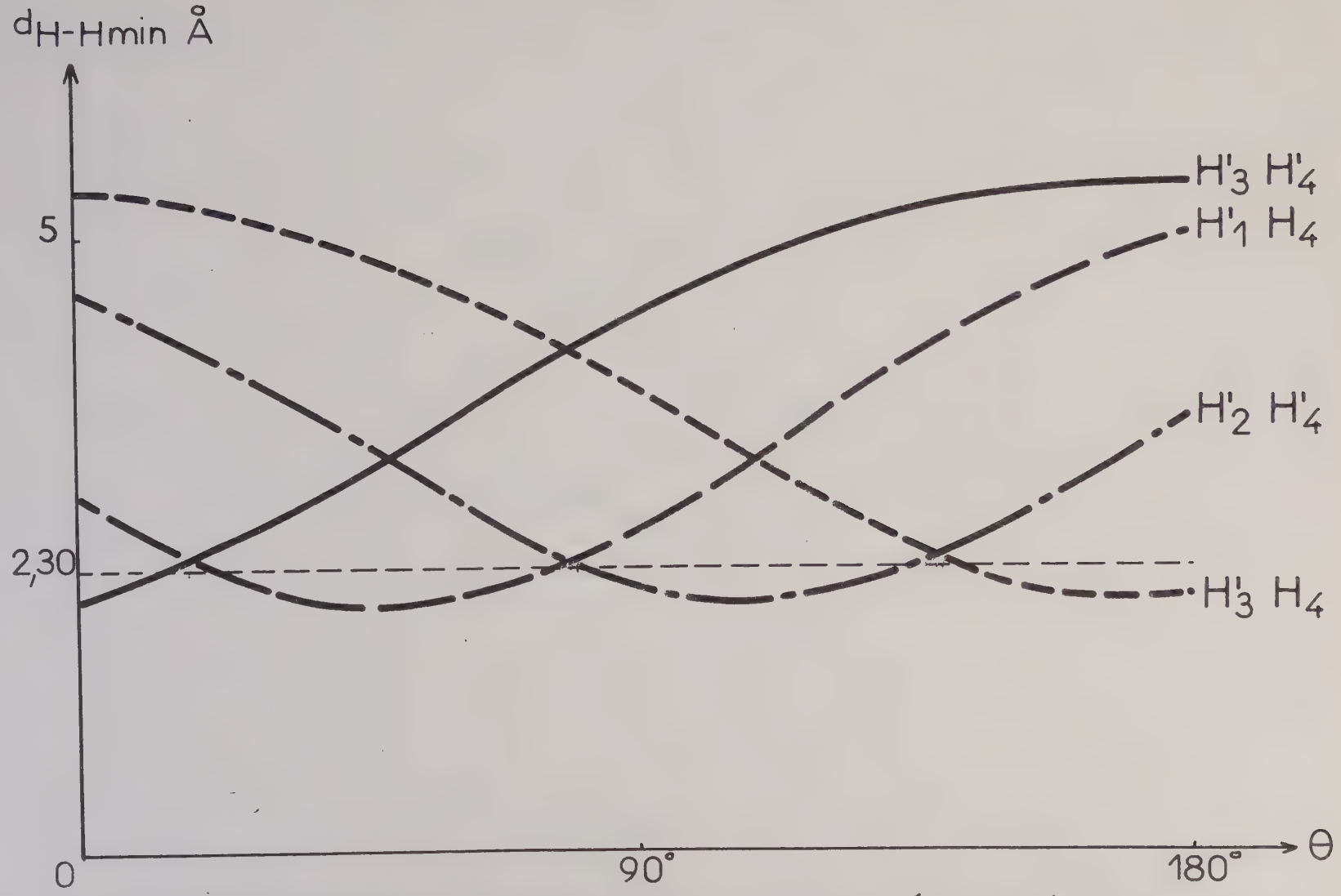


Fig:8_ Distances minimales entre atomes d'hydrogène du quatrième cycle et d'un cycle voisin. (TETRAPHENYLSILANE)

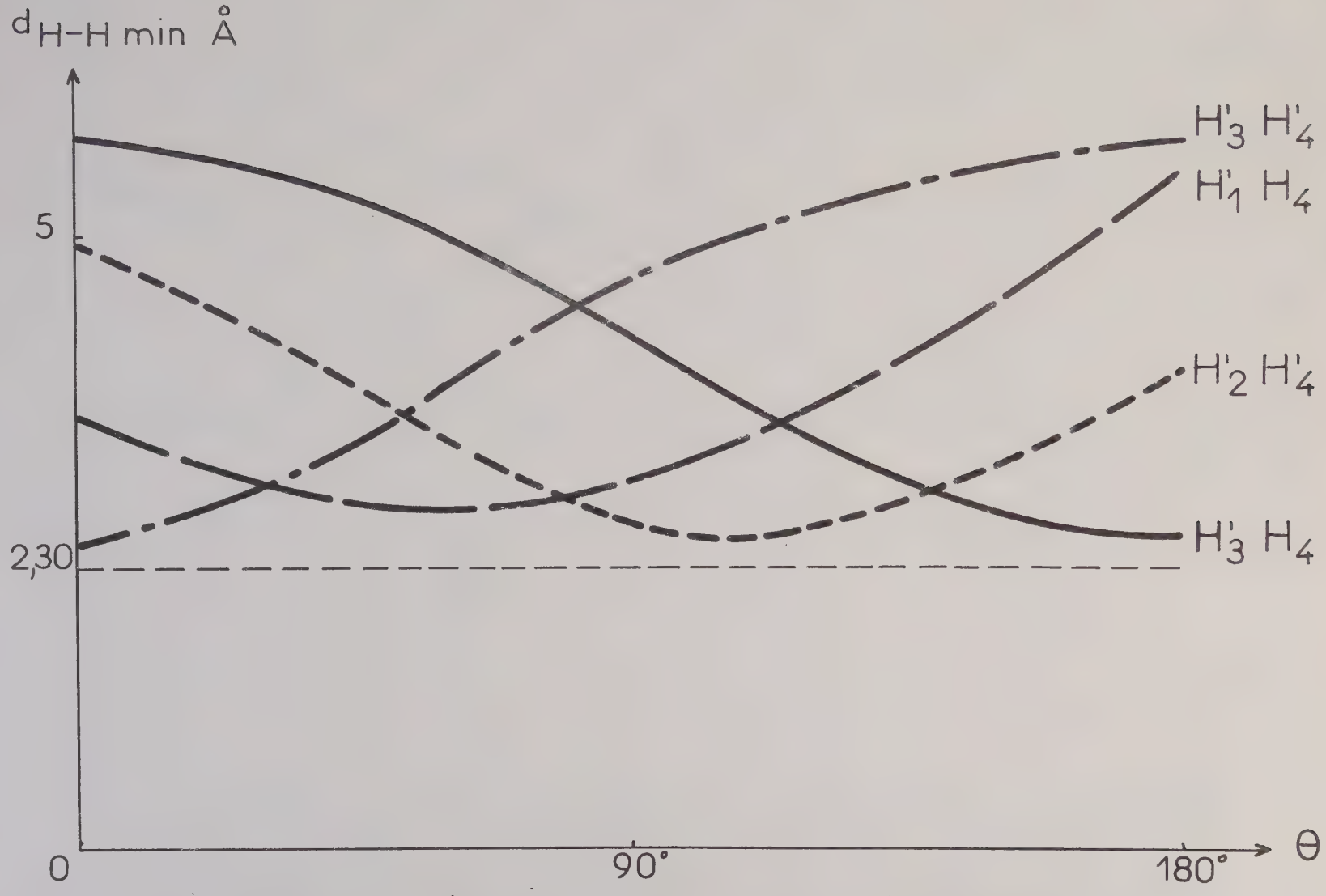


Fig: 9 _Distances minimales entre atomes d´hydrogène du quatrième cycle et d´un cycle voisin. (TETRAPHENYLSTANNANE)

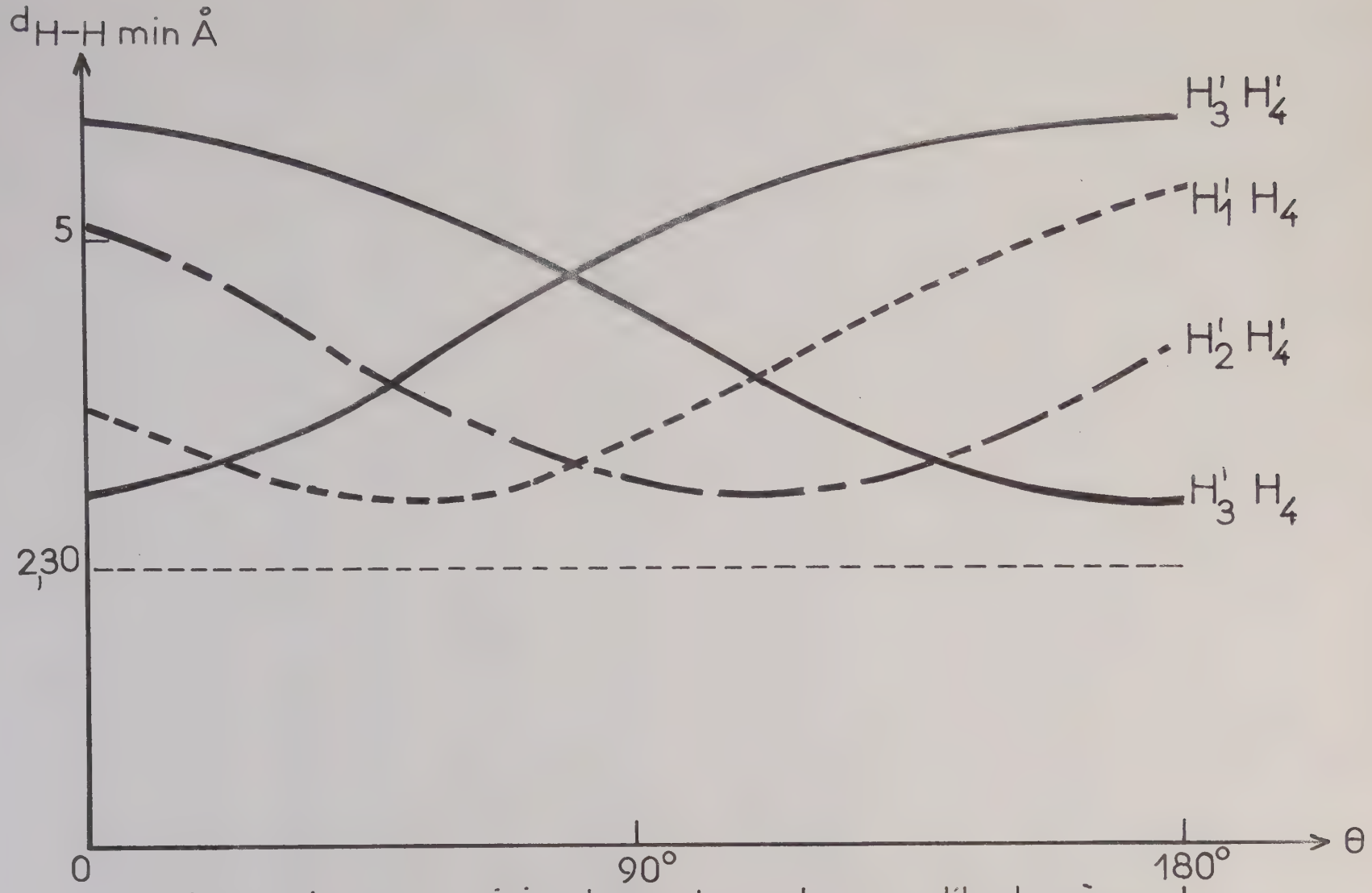


Fig.10_Distances minimales entre atomes d'hydrogène du quatrième cycle et d'un cycle voisin (TETRAPHENYLPLOMBANE)

CHAPITRE III

DERIVES SUBSTITUES DU BENZENE

En vue de l'étude de certaines molécules aromatiques substituées présentant un intérêt biologique (dérivés substitués du biphényle, du stilbène, du benzanthracène, etc....) il a été nécessaire d'envisager l'effet d'un ou plusieurs substituants sur un cycle benzénique.

A/ INFLUENCE DU SUBSTITUANT SUR L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE DES DERIVES MONOSUBSTITUES DU BENZENE.

Quand une molécule aromatique est substituée, il est important de noter l'augmentation relative d'anisotropie optique moléculaire. Définissons l'excès relatif E d'anisotropie optique présenté par une molécule substituée par la relation :

$$E = \frac{\gamma^2(\text{mol. aromatique substituée}) - \gamma^2(\text{mol. aromatique non substituée})}{\gamma^2(\text{molécule aromatique non substituée})}$$

Les valeurs de E relatives aux dérivés monohalogénés du benzène ont été portées dans le Tableau 4 :

TABLEAU 4

	E	S_R ($Å^3$)	γ_R ($Å^3$) monohalogéno benzènes	γ_R ($Å^3$) halogéno éthanes	$\bar{\alpha}_R$ ($Å^3$) monohalogéno benzènes	$\bar{\alpha}_R$ ($Å^3$) halogéno éthanes
R = H	0	0				
F	0,30	1,48	1,70		0,56	0,63
Cl	0,95	3,58	3,80	2,45	2,63	2,60
Br	1,35	4,58	4,80	3,15	3,75	3,74
I	2,30	6,58	6,80	4,62	6,00	5,85

Dans la série des dérivés monohalogénés du benzène, l'excès relatif E croît parallèlement au numéro atomique de l'halogène.

Quand une liaison C-R est substituée à une liaison C-H du benzène, l'anisotropie optique moléculaire peut être modifiée pour plusieurs raisons. La liaison C-R est toujours plus anisotrope que la liaison C-H. De plus, quand l'atome ou le groupement R est fixé sur le benzène, une perturbation électronique apparaît généralement à la fois dans R et dans le cycle benzénique.

La liaison C-R ne présentera pas la même polarisabilité dans le benzène substitué et dans une molécule saturée contenant R. Les effets inductif ou mésomère du substituant tendent à changer l'anisotropie optique de la molécule substituée par rapport à celle de ses éléments. Enfin, le moment induit par l'onde électromagnétique incidente dans le cycle benzénique, très anisotrope, modifie le champ électrique appliqué sur la liaison C-R (effet de champ interne). La liaison C-R, moins anisotrope produit une perturbation analogue, mais moins importante, sur le cycle benzénique.

Les trois axes principaux de polarisabilité de la molécule de benzène monosubstitué sont respectivement le long de l'axe de la liaison C-R, dans le plan du cycle benzénique et perpendiculairement à ce plan (25) (26) (27) (voir Figure 11).

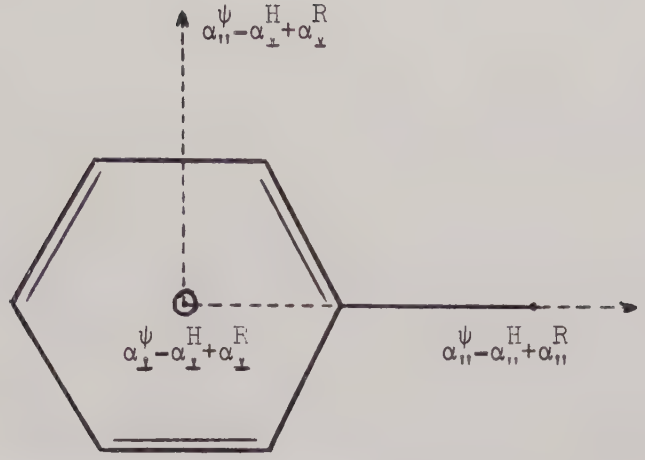


Figure 11

L'anisotropie optique de la molécule substituée peut alors être considérée comme la combinaison de l'anisotropie optique du benzène γ_{ψ}^2 et d'une anisotropie optique γ_R^2 due à l'anisotropie de la liaison C-R et à toutes les perturbations apportées par la substitution. A l'aide de ce découpage, on peut déterminer une anisotropie optique γ_R^2 pour chaque substituant, à l'aide de l'excès relatif E du dérivé monosubstitué correspondant.

L'anisotropie optique d'une liaison atomique C-R admettant une symétrie de révolution est, par définition : $\gamma_R^2=(\alpha_{\parallel}^R-\alpha_{\perp}^R)^2$ où $\alpha_{\parallel}^R$ et $\alpha_{\perp}^R$ sont les polarisabilités optiques principales parallèlement et perpendiculairement à la liaison C-R : ($\gamma_R = \alpha_{\parallel}^R \quad \alpha_{\perp}^R$)

Les polarisabilités optiques principales de la molécule C6H5-R étant celles indiquées sur la figure ci-dessus, il est facile de calculer l'excès relatif d'anisotropie E que doit présenter cette molécule en fonction de γ_{ψ} , γ_R et γ_H. (28)

$$E = \frac{\gamma_{\psi}\, S_R + S_R^2}{\gamma_{\psi}^2} \; ; \; S_R = \gamma_R - \gamma_H$$

S_R représente l'exaltation d'anisotropie optique introduite par la substitution de R à un atome d'hydrogène du benzène. Les valeurs de S_R des quatre dérivés monohalogénés du benzène ont été calculées à partir des excès relatifs d'anisotropie E (Tableau 4). L'anisotropie optique γ_H^2 ayant été déterminée par ailleurs (9) (γ_H = 0,22 Å^3), les valeurs correspondantes de γ_R ont été portées dans le Tableau 4. Une étude analogue ayant été faite sur les halogéno-éthanes, les valeurs de γ_R relatives à ces molécules ont été indiquées également.

Dans les deux séries, γ_R croît en même temps que le numéro atomique de l'halogène. Quand on passe des halogéno-1-éthanes aux halogéno-benzènes, l'effet mésomère apparaît. Cet effet mésomère tend à rendre plus mobile les électrons superficiels de l'halogène et doit donc entraîner une augmentation de $\gamma_{R'}$, ce que l'on observe effectivement. (1)

Les exaltations observées sont très importantes, plus particulièrement celle de l'iode. On connaît l'importance de la polarisabilité dans les effets inductif et mésomère plus ou moins grands des halogènes (29). Les chimistes évaluent généralement cette importance en comparant les modules de réfraction moléculaire R_M des liaisons carbone-halogène. Ces modules sont effectivement reliés aux polarisabilités optiques moyennes des liaisons atomiques par l'équation :

$$R_M\,(C\text{-}R) = \frac{4}{3}\,\pi \mathcal{N} \bar{\alpha}_R$$

Nous avons porté dans le Tableau 4 les polarisabilités optiques moyennes $\bar{\alpha}_R$ calculées à partir des réfractions moléculaires mesurées sur les halogéno-alcanes par CLEMENT (30) et sur les halogéno-benzènes par nous-même.

Certains composés étant peu stables, on peut considérer que les valeurs expérimentales de $\bar{\alpha}_R$ sont identiques, pour un même halogène, dans un halogéno-alcane et dans un halogéno-benzène. Comme γ_R, $\bar{\alpha}_R$ croît en même temps que le numéro atomique de l'halogène.

(1) *On doit remarquer en toute rigueur que l'effet de champ interne n'est sans doute pas le même dans les deux séries de composés.*

Mais un phénomène aussi important pour le chimiste que l'apparition de l'effet mésomère n'apparaît pas dans cette étude comparative de la polarisabilité optique moyenne.

L'anisotropie optique γ_R semble donc très sensible aux effets électroniques qui intéressent le chimiste organicien, même lorsque la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}_R$ reste totalement insensible.

Cette étude n'est d'ailleurs pas limitée aux dérivés halogénés. Les valeurs expérimentales des excès relatifs E de dérivés alcoylés du benzène, ainsi que quelques valeurs correspondantes de γ_R ont été portées dans le Tableau 5 pour comparaison.

TABLEAU 5

Dérivé monosubstitué du benzène	E	γ_R ($\AA^3$)
R = H	0	
F	0,30	1,70
Cl	0,95	3,80
Br	1,35	4,80
I	2,30	6,80
CH_3	0,21	1,29
C_2H_5	0,25	-
$CH_3CH_2CH_2$	0,29	-
$(CH_3)_2CH$	0,23	-
$CH_3(CH_2)_2CH_2$	0,32	-
$(CH_3)_3C$	0,30	1,70
HO	0,27	1,42
CH_3O	0,50	2,20
NO_2	1,50	5,10

L'étude de ces valeurs doit être faite avec prudence. Le calcul d'une anisotropie γ_R n'a de sens que lorsque l'axe de la liaison C-R est un axe de symétrie d'ordre supérieur à deux pour le groupement R. Pour les autres substituants, l'orientation moyenne du radical R peut avoir une grande influence sur l'anisotropie optique de la molécule substituée.

B/ ADDITIVITE DES EFFETS DES SUBSTITUANTS SUR L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE DES DERIVES POLYSUBSTITUES DU BENZENE.

Les anisotropies optiques des dérivés polysubstitués du benzène croissent très rapidement quand le nombre de substituants augmente. Une question peut se poser : les contributions des divers substituants sont-elles additives ?

Des auteurs (26), (31) ont admis à priori que cette additivité existait. Mais nous allons voir qu'il est possible de la mettre en évidence grâce à la précision obtenue dans la détermination expérimentale des excès relatifs E.

S'il y a simplement additivité des effets, l'anisotropie optique d'une molécule de benzène disubstituée $C_6H_4R_2$ doit être une fonction simple de γ_ψ et γ_R. D'après cette hypothèse, il correspond aux deux substituants R la même anisotropie γ_R ; mais les axes principaux de polarisabilités n'auront pas les mêmes directions par rapport aux substituants dans les dérivés ortho, méta et para. Ces directions et les valeurs correspondantes des polarisabilités optiques sont représentées sur la figure 12 dans le cas des benzènes ortho et para disubstitués.

(voir Figure 12 page suivante)

Compte tenu de l'angle des deux liaisons C-R, il est facile de calculer l'excès relatif d'anisotropie E que doit présenter la molécule disubstituée par rapport au benzène (28) . Pour le benzène ortho disubstitué, on trouve, par exemple :

$$E = \frac{8\,\gamma_\psi S_R + 7\,S^2_R}{4\,\gamma_\psi^2}$$

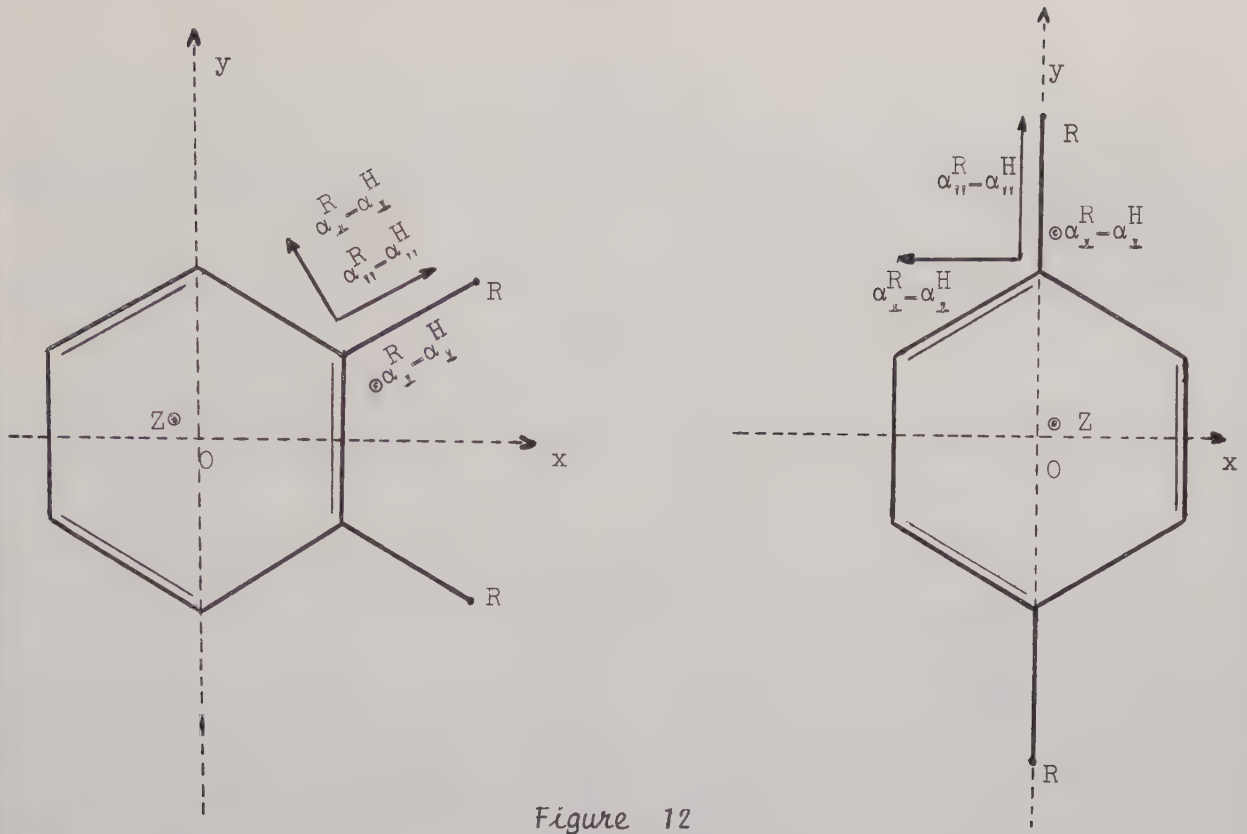


Figure 12

Des calculs analogues peuvent être faits pour les diverses positions de substitution et pour un nombre de substituants identiques ou différents supérieur à deux. Les expressions correspondantes de E restent toujours assez simples comme le montre le Tableau 6, page 50.

On remarque que les excès relatifs des dérivés ortho et méta disubstitués doivent être égaux et que si l'anisotropie optique γ_R^2 est faible devant celle du benzène (γ_ψ^2), l'excès relatif E d'un benzène polysubstitué doit être pratiquement la somme des excès relatifs dus à chacun des substituants.

Les anisotropies optiques γ_R^2 ont déjà été calculées à partir de γ_ψ^2 et des anisotropies optiques des dérivés monosubstitués du benzène. On peut calculer maintenant les excès E théoriques que doivent présenter les dérivés polysubstitués quand on admet l'additivité tensorielle des effets des divers substituants. Les valeurs expérimentales et calculées de E sont portées sur le Tableau 7 (page 51).

TABLEAU 6

Substituants du benzène	Position relative des substituants	E
R		$\frac{S^2 + S\gamma_\psi}{\gamma_\psi^2}$
2 R	(1-2) ; (1-3)	$\frac{14\,S^2}{8\,\gamma_\psi^2} + \frac{2\,S\gamma_\psi}{\gamma_\psi^2}$
	(1-4)	$\frac{4\,S^2 + 2\,S\gamma_\psi}{\gamma_\psi^2}$
3 R	(1-2-3)	$\frac{9\,S^2}{\gamma_\psi^2} + \frac{3S\gamma_\psi}{\gamma_\psi^2}$
	(1-3-5)	$\frac{9\,S^2}{4\,\gamma_\psi^2} + \frac{3\,S\gamma_\psi}{\gamma_\psi^2}$
4 R	(1-2-4-5)	$\frac{S\,(7\,S + 4\,\gamma_\psi)}{\gamma_\psi^2}$
6 R	(1-2-3-4-5-6)	$\frac{9\,S^2 + 6\,S\gamma_\psi}{\gamma_\psi^2}$
R, R'	(1-2) ou (1-3)	$\frac{(S + S')\left[\gamma_\psi + 7/16\,(S+S')\right]}{\gamma_\psi^2}$
	(1-4)	$\frac{(S+S')\,(\gamma_\psi + S+S')}{\gamma_\psi^2}$
R,R';R';R"	(1-2-4-6)	$\frac{2S^2+2S'^2+7/2\,S''^2+4SS'-S''(S+S')+2\gamma_\psi(S+S'+2S'')}{\gamma_\psi^2}$

TABLEAU 7

COMPOSES	$E_{calculé}$	$E_{expérimental}$
Toluène	0,21	0,21
o et m-xylènes	0,42	0,43
p-xylène	0,49	0,43
Triméthyl-1-3-5-benzène	0,62	0,63
Triméthyl-1-2-3-benzène	0,60	0,61
Hexaméthylbenzène	1,35	1,36
Ethylbenzène	-	0,25
Propylbenzène	-	0,29
Isopropylbenzène	-	0,25
n-butylbenzène	-	0,32
Tertiobutylbenzène	-	0,30
Phénol	0,30	0,30
o-crésol	0,45	0,50
m-crésol	0,53	0,50
p-crésol		
Ditertiobutyl-2-6-paracrésol	1,10	1,05
Chlorobenzène	0,95	0,95
o- et m-dichlorobenzène	1,80	1,80
p-dichlorobenzène	2,55	2,35
Trichlorobenzène	2,60	2,80
Hexachlorobenzène	6,70	6,73
Bromobenzène	1,35	1,35
o- et m-dibromobenzène	2,55	2,40
p-dibromobenzène	3,90	3,80
Tribromo-1-3-5-benzène	3,65	3,60
Tetrabromo-1-2-4-5-benzène	7,25	7,00
Iodobenzène	2,30	2,30
o-diiodobenzène	4,30	3,50
m-diiodobenzène	4,30	4,50
p-diiodobenzène	7,20	7,10
Fluorobenzène	0,30	0,30

On observe un excellent accord à la précision des mesures entre les deux séries de valeurs, à l'exception de l'orthodiiodobenzène. Ce désaccord unique s'explique d'ailleurs facilement par l'encombrement stérique particulièrement important des atomes d'iode. Placés en ortho, les deux sphères d'influence se recoupent, la contribution de chaque atome d'iode à l'anisotropie optique de la molécule substituée est perturbée, ce qui conduit à une valeur expérimentale de E plus faible que celle que prévoit le calcul (32).

En résumé, l'accord observé entre le calcul précédent et l'expérience montre que dans une molécule de benzène polysubtituée, chaque substituant apporte simplement sa contribution à l'anisotropie optique moléculaire, les interactions entre substituants étant pratiquement négligeables.

Ce résultat nous conduit à penser que les perturbations électroniques introduites par des substitutions successives sur le benzène sont purement additives. (1)

REMARQUES : *1°- Les anisotropies optiques expérimentales des dérivés ortho et méta disubstitués étant identiques, aux erreurs d'expérience près, on peut conclure que l'effet de champ interne d'une liaison C-R sur une autre liaison C-R est déjà négligeable dès que ces deux liaisons sont séparées par une troisième (ici une liaison C-C aromatique).*

2°- L'anisotropie optique γ_R^2 relative au substituant OH a été calculée à partir de l'excès relatif E du phénol, en admettant que cette molécule est monomère. En effet, si un composé existe à l'état de dimère ou de polymère, son anisotropie optique moléculaire γ^2 peut être très différente de celle du monomère. Or, on sait que le phénol est très associé dans les solutions utilisées pour cette étude (36) (la concentration

(1) *Les études de LAUTERBUR par R.M.N. (33) sur le benzène, ses dérivés méthylés et disubstitués, l'un des substituants étant obligatoirement un groupement méthyle, ont montré une excellente additivité pour les déplacements chimiques, sauf pour des substitutions en ortho.*
Les travaux de SAVITSKY (34) (35) ont montré que cette additivité constatée pour les groupements CH_3 en para était également valable pour les substituants Cl, Br et I.

varie de 0,20 à 2,5 mole.litre^{-1}). Mais l'accord observé entre le calcul et l'expérience dans le Tableau 7 pour les dérivés du phénol semble montrer que l'hypothèse précédente est légitime. D'autres méthodes ont permis de s'assurer que le ditertiobutyl-2-6-paracrésol existait uniquement à l'état de monomère dans les conditions d'expérience (37) (38); or son anisotropie optique et celle du phénol sont en bon accord, compte tenu du calcul précédent, dans l'hypothèse de molécules uniquement monomères. L'anisotropie optique moléculaire ne serait pas dans ce cas sensible à la polymérisation, ce qu'on pourrait peut-être expliquer de la façon suivante : les molécules de phénol associées dans le polymère pourraient prendre pratiquement toutes les orientations possibles, les unes par rapport aux autres.

CHAPITRE IV

ANISOTROPIE OPTIQUE ET DELOCALISATION ELECTRONIQUE DANS LES MOLECULES AROMATIQUES

Les molécules étudiées précédemment contenaient un ou plusieurs cycles benzéniques insulés; tous les cycles possédaient la même anisotropie optique, due à la délocalisation de 6 électrons π sur le squelette benzénique. Mais on a déjà vu que de simples substituants pouvaient perturber profondément cette anisotropie optique. D'après ces premiers résultats, on doit s'attendre à observer une exaltation importante de l'anisotropie optique quand deux systèmes de liaisons non saturées se conjuguent.

A/ ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES DU 1-3 BUTADIENE ET DE L'ISOPRENE

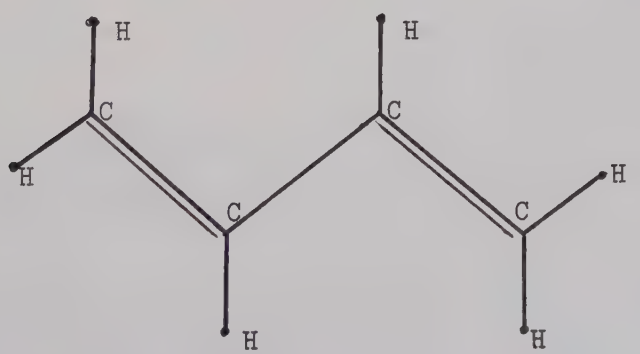


Figure 13

En admettant que le 1-3 butadiène soit formé de six liaisons C-H, d'une liaison centrale C-C simple et deux liaisons C=C doubles, non conjuguées (Fig. 13), il est possible de calculer l'anisotropie optique moléculaire de cette molécule :

$$\gamma^2 = 4\,\gamma_{=}^{\,2} + 18\,\gamma_H^{\,2} - \frac{1}{2}\,\gamma_{=}\gamma_C - 3\,\gamma_{=}\gamma_H + 3\,\gamma_C\gamma_H + \gamma_C^{\,2}$$

A partir des anisotropies optiques des liaisons C-H, C-C et C=C déterminées précédemment, on obtient :

$$\gamma^2_{\text{calculé}} = 36\ \text{Å}^6$$

Or cette anisotropie optique a été mesurée sur le 1-3 butadiène liquéfié à 25°C, par la méthode décrite dans le premier chapitre :

$$\gamma^2 = 48 \pm 2\ \text{Å}^6$$

L'importante exaltation de γ^2 qu'on observe est évidemment due à la conjugaison entre les deux doubles liaisons C=C. Les électrons π se délocalisant sur une plus grande chaîne, leur polarisabilité optique est accrue le long de cette chaîne.

Pour avoir une idée plus précise de cette exaltation, on peut calculer l'anisotropie de chaque liaison C=C, en faisant porter arbitrairement sur elles l'accroissement $\gamma_{=} = 3,50\ \text{Å}^3$. On se rappelle que la valeur correspondant à la double liaison isolée n'est que de $3,00\ \text{Å}^3$.

A partir de l'anisotropie optique moléculaire du 1-3 butadiène, on peut calculer celle de l'isoprène. (CH_2-CH-C(CH_3)=CH_2), selon l'hypothèse d'une molécule plane. En effet, dans ces deux molécules, le système de liaisons conjuguées est le même. L'anisotropie optique moléculaire de l'isoprène plan doit être :

$$\gamma^2_{\text{calculé}} = 4\,\gamma_{=}^{\,2} + \gamma_C^{\,2} + \frac{23}{2}\,\gamma_H^{\,2} + \gamma_X^{\,2} - \frac{1}{2}\,\gamma_{=}\gamma_C - \frac{5}{2}\,\gamma_{=}\gamma_H - \frac{1}{2}\,\gamma_{=}\gamma_X - \frac{1}{4}\,\gamma_C\gamma_X + \frac{11}{2}\,\gamma_H\gamma_X + \frac{13}{4}\,\gamma_C\gamma_H$$

$$\gamma^2_{\text{calculé}} = 50\ \text{Å}^6$$

Or, la valeur expérimentale est de $46 \pm 2\ \text{Å}^6$. Cette légère différence significative est en faveur d'un faible écart à la coplanéité du squelette carboné de la molécule. Cette conclusion rejoint celle

qu'ont tirée P.A. AKISHIN et L.V. VILKOV (39) à l'aide d'une technique différente.

B/ MOLECULES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES.

La simple conjugaison de deux doubles-liaisons produisant une exaltation importante de γ^2, celle de systèmes non saturés plus importants, comme des cycles benzéniques, doit produire des exaltations considérables. C'est bien ce que montre l'étude de l'anisotropie optique des molécules aromatiques.

Des auteurs (3), (2), ont montré précédemment qu'on peut calculer facilement l'anisotropie optique maximale de molécules du type biphényle, diphénylbenzènes... dans lesquelles les cycles benzéniques seraient coplanaires et insulés. Par exemple, en utilisant la valeur de l'anisotropie optique moléculaire du benzène dans le tétrachlorure de carbone, on montre que le biphényle insulé et plan aurait une anisotropie optique γ^2 maximale de 144 Å^6 ($4 \times \gamma_\psi{}^2$); or la valeur expérimentale est 208 Å^6 (voir Tableau 8).

TABLEAU 8

COMPOSES	γ^2(Å^6) cycles insulés coplanaires	γ^2(Å^6) expérimental	COMPOSES	γ^2(Å^6) expérimental
Biphényle	144	208	Naphtalène	195
Diphényl 1-3 benzène	324	396	Phénanthrène	565
Diphényl 1-4 benzène	324	936	Anthracène	954
Fluorène	144	325		

L'écart est considérable et il augmente encore pour le diphényl 1-4 benzène. On sait que la délocalisation des électrons π entre les cycles des diphénylbenzènes est moins facile dans le dérivé méta que dans le dérivé para, c'est ainsi que l'anisotropie optique moléculaire du diphényl 1-3 benzène est très inférieure à celle du diphényl 1-4 benzène.

Dans le Tableau 8 sont également portées les valeurs expérimentales de γ^2 de quelques polyphényles condensés. Là encore, l'anisotropie optique moléculaire croît très vite quand le nombre de systèmes cycliques conjugués augmente. On peut noter avec curiosité que des molécules analogues, comme le biphényle et le naphtalène, ou le diphényl 1-4 benzène et l'anthracène, ont des anisotropies optiques voisines. Mais ceci est dû à un effet de compensation : le naphtalène ne comprend que 10 électrons π, alors que le biphényle en possède 12, mais la première molécule étant plane, la conjugaison entre les deux cycles y est maximale, ce qui n'est pas le cas dans la seconde; les deux cycles n'étant pas coplanaires. On voit d'ailleurs que l'anisotropie optique moléculaire du fluorène, assimilable à une molécule de biphényle plane, est de 325 Å6, valeur bien supérieure à celle du naphtalène.

Dans l'état actuel des travaux, il n'est pas possible de définir une loi de variation de γ^2 en fonction du nombre de systèmes aromatiques se conjuguant. Mais on peut espérer que les études poursuivies actuellement au laboratoire de Chimie Physique permettront bientôt d'atteindre ce but.

C/ DERIVES SUBSTITUES DU BIPHENYLE.

L'étude de l'orientation des cycles benzéniques dans le biphényle et les dérivés ortho substitués du biphényle (en position 2 et 2') a fait l'objet de très nombreux travaux (39 à 64) (voir Fig. 14 p. 59).

Les études les plus nombreuses ont porté surtout sur la structure du biphényle lui-même. Dans le cristal, la molécule serait plane, d'après les études aux rayons X (42) (53-55) (61-64). Par contre, BASTIANSEN (44) a trouvé un angle de 45° entre les plans, en interprétant la diffraction électronique de la vapeur. Mais dans ces deux états, le biphényle pourrait être "déformé"; dans le cristal, l'empilement des molécules peut conduire à un "écrasement" favorisant la structure plane; dans la vapeur, à la température de la mesure, les mouvements de libration des cycles peuvent être importants, tendant à écarter les cycles de leur position la plus stable. Si l'on veut comparer

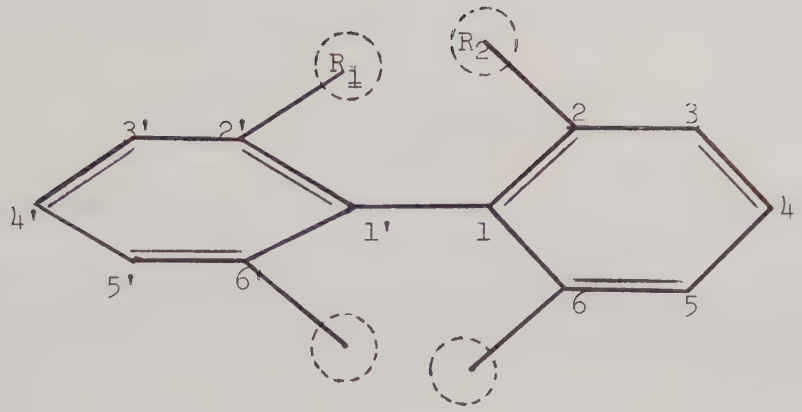


Figure 14

les structures géométriques de composés polyphényliques analogues, il sera préférable de les étudier en solution diluée. Les interactions soluté-solvant n'entraînent pas en général de déformation intramoléculaire et les mouvements de libration sont très faibles à température ordinaire. Malheureusement, il n'existe pas de méthode directe de détermination des structures moléculaires en solution, et même les méthodes indirectes sont rares (45). On va voir qu'en faisant quelques hypothèses raisonnables, la diffusion Rayleigh dépolarisée peut être une de ces méthodes.

Quelques études théoriques (65) (66) ont permis de montrer que la délocalisation électronique entre les cycles du biphényle existe même quand les deux cycles sont loin de la coplanéité. Cependant cette délocalisation doit s'annuler quand les deux cycles sont perpendiculaires.

Dans les dérivés ortho substitués du biphényle, l'angle ψ entre les cycles prend des valeurs comprises entre 0 et $\pi/2$, suivant l'encombrement stérique des substituants. Mais il ne suffit pas de connaître l'encombrement stérique normal de ces substituants pour pouvoir calculer ψ . En effet, tant que ψ est inférieur à $\pi/2$, la délocalisation entre les cycles reste possible, tendant à les rendre coplanaires. On doit s'attendre à ce que l'angle ψ réel soit inférieur à l'angle ψ_o qui serait dû au seul encombrement stérique. Ce sont ces angles ψ réels qu'on peut tenter de déterminer par diffusion Rayleigh dépolarisée.

Supposons connu l'angle ψ réel entre les cycles d'un dérivé substitué du biphényle. Il est possible dans ce cas de calculer l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2_{insulé}$ qu'aurait cette molécule si les

cycles étaient insulés. L'existence d'une délocalisation entre cycles dans la molécule réelle doit faire apparaître un excès d'anisotropie optique E tel que :

$$E = \frac{\gamma^2_{\text{expérimental}} - \gamma^2_{\text{insulé}}}{\gamma^2_{\text{insulé}}}$$

Les anisotropies optiques $\gamma^2_{\text{insulé}}$ peuvent être calculées à partir des anisotropies optiques $\gamma_C{}^2$, $\gamma_H{}^2$, $\gamma_\psi{}^2$ et $\gamma_R{}^2$ si R est le substituant .

1/ *Calcul de l'anisotropie optique moléculaire*

a) Dérivés monosubstitués du biphényle en position 2 :

$$\gamma^2_{\text{insulé}} = \left[\gamma_\psi + \gamma_C - \frac{1}{8}\gamma_R - \frac{15}{8}\gamma_H\right] + \frac{63}{64}\left[\gamma_R - \gamma_H\right]^2 + 3\,\gamma_\psi\left[\gamma_\psi + \frac{3}{4}\gamma_R - \frac{3}{4}\gamma_H\right]\cos^2\psi$$

Si la molécule est plane, ψ est nul.

b) Dérivés disubstitués (R et R') en position 2 et 2' :

$$\gamma^2_{\text{insulé}} = \left[\gamma_\psi + \gamma_C - \frac{1}{4}\gamma_R - \frac{7}{4}\gamma_H\right]^2 + \frac{9}{8}\left[\gamma_R - \gamma_H\right]^2 + \frac{9}{8}\left[\gamma_R - \gamma_H\right]^2\cos\psi + 3\left[\gamma_\psi + \frac{3}{4}\gamma_R - \frac{3}{4}\gamma_H\right]^2\cos^2\psi$$

Si ψ est nul, la molécule est plane, les deux substituants en position trans ($\psi = \pi$ correspond à la position cis).

c) Dérivés monosubstitués en position 4 :

$$\gamma^2_{\text{insulé}} = \left[\gamma_R + \gamma_C - 3\gamma_H + \gamma_\psi\right]^2 + 3\,\gamma^2_\psi\cos^2\psi$$

Les valeurs de γ_C , γ_H, γ_ψ ont été données précédemment . Chaque substituant R étant fixé sur un cycle benzénique supposé insulé, l'anisotropie optique $\gamma_R{}^2$ est celle déterminée en étudiant les dérivés substitués du benzène, pour le même substituant R. Les expressions numériques de $\gamma^2_{\text{insulé}}$ en fonction de ψ relatives aux dérivés substitués du biphényle sont portées dans le Tableau 10.

Les relations précédentes permettraient de calculer les angles ψ dans ces dérivés si les cycles étaient réellement insulés.

Il suffirait d'égaler les valeurs calculées de $\gamma^2_{insulé}$ aux valeurs expérimentales $\gamma^2_{exp.}$ (E = 0) (Tableau 9).

TABLEAU 9

COMPOSES	ψ cycles insulés	COMPOSES		ψ cycles insulés
Biphényle	cos ψ>1	Chloro 2 biphényle		31°
Hydroxy 4 biphényle	cos ψ>1	Bromo 2 biphényle		42°
Méthyl 4 biphényle	cos ψ>1	Dihydroxy 2-2' biphényle	cis	180°
			trans	0°
Nitro 4 biphényle	cos ψ>1	Diméthyl 2-2' biphényle	cis	149°
			trans	31°
Bromo 4 biphényle	cos ψ>1	Dinitro 2-2' biphényle	cis	139°
			trans	49°
Hydroxy 2 biphényle	ψ<6°	Dichloro 2-2' biphényle	cis	126°
			trans	59°
Méthyl 2 biphényle	25°	Dibromo 2-2' biphényle	cis	124°
			trans	62°
Nitro 2 biphényle	32°			

Mais ces dernières ne permettent pas de calculer d'angles ψ possibles pour beaucoup de composés ou bien conduisent à des angles ψ trop faibles, compte tenu de l'encombrement stérique des substituants correspondants (Tableau 11).

Les valeurs élevées des anisotropies optiques expérimentales ne peuvent s'interpréter qu'en admettant l'existence d'une importante délocalisation électronique entre cycles même pour des angles ψ assez importants.

TABLEAU 10

COMPOSES	$\gamma^2 = f(\cos\psi)$
Biphényle	$108\ \cos^2\psi + 49$
Hydroxy 4 biphényle	$108\ \cos^2\psi + 71$
Méthyl 4 biphényle	$108\ \cos^2\psi + 63$
Nitro 4 biphényle	$108\ \cos^2\psi + 141$
Bromo 4 biphényle	$108\ \cos^2\psi + 134$
Hydroxy 2 biphényle	$127\ \cos^2\psi + 48$
Méthyl 2 biphényle	$121\ \cos^2\psi + 48$
Nitro 2 biphényle	$174\ \cos^2\psi + 64$
Chloro 2 biphényle	$156\ \cos^2\psi + 55$
Bromo 2 biphényle	$170\ \cos^2\psi + 62$
Dihydroxy 2-2' biphényle	$150\ \cos^2\psi + 2{,}3\ \cos\psi + 46$ (1)
Diméthyl 2-2' biphényle	$136\ \cos^2\psi + 1{,}1\ \cos\psi + 46$
Dinitro 2-2' biphényle	$280\ \cos^2\psi + 27\ \cos\psi + 60$
Dichloro 2-2' biphényle	$227\ \cos^2\psi + 14{,}4\ \cos\psi + 50$
Dibromo 2-2' biphényle	$267\ \cos^2\psi + 23{,}6\ \cos\psi + 58$

(1) *Les valeurs de ψ inférieures à $\pi/2$ correspondent à la forme "trans" les valeurs supérieures à la forme "cis".*

2/ *Encombrement stérique dans les dérivés substitués du biphényle*

Si l'on connaît le rayon d'encombrement de chaque atome ou groupement substituant en ortho, il est facile de calculer l'angle ψ_0 qui existerait entre les cycles si ces groupements étaient simplement en contact.

Dans le biphényle lui-même, ou les dérivés substitués en 4, les atomes en contact sont tous des atomes d'hydrogène. Dans les dérivés monosubstitués en 2, un atome d'hydrogène touche un atome ou groupement d'atomes R. Dans les dérivés disubstitués en 2 et 2', deux cas peuvent se présenter :

Chaque substituant R est en contact avec un atome d'hydrogène (forme trans) ou bien les deux groupes R, plus volumineux que les atomes d'hydrogène se touchent (forme cis). On montre que la distance $R_1 \ldots R_2$ entre les centres des substituants en contact est donnée par la relation :

$$\overline{R_1 \ldots R_2}^2 = \left[2d+r-\frac{l_1+l_2}{2}\right]^2 + \frac{3}{4}(r+l_1)^2 + \frac{3}{4}(r+l_2)^2 - \frac{3}{2}(r+l_1)(r+l_2)\cos\psi \quad (1)$$

l_1 et l_2 sont les longueurs des liaisons C-R_1 et C-R_2; 2 d est la longueur de la liaison C-C entre les cycles benzéniques, r est la longueur de la liaison C-C aromatique.

Cette équation est valable pour les dérivés substitués du biphényle et le biphényle lui-même, R_1 et R_2 pouvant être des atomes d'hydrogène. Malheureusement, les rayons de Van der Waals des divers atomes et groupements atomiques relatifs à un encombrement

stérique normal ne sont pas connus avec précision; ils peuvent dépendre de l'environnement des atomes considérés. En utilisant les valeurs de ces rayons proposés par quelques auteurs (67), on peut cependant calculer approximativement à l'aide de la relation précédente, les angles ψ_0 qu'on observerait dans ces dérivés si la conjugaison entre les cycles n'influait pas sur leur orientation (Tableau 11).

(1) *Pour la forme cis des dérivés disubstitués en 2 et 2', il suffit de remplacer* ψ *par* $\pi - \psi$.

TABLEAU 11

	R_1	R_2	C-R_1 (Å)	C-R_2 (Å)	R_1-R_2 (Å)	ψ_0
Biphényle	H	H	1,1	1,1	2,30	40°
Méthyl 4 biphényle	H	H	1,1	1,1	2,30	40°
Hydroxy 4 biphényle	H	H	1,1	1,1	2,30	40°
Chloro 4 biphényle	H	H	1,1	1,1	2,30	40°
Bromo 4 biphényle	H	H	1,1	1,1	2,30	40°
Nitro 4 biphényle	H	H	1,1	1,1	2,30	40°
Méthyl 2 biphényle	H	CH_3	1,1	1,54	3,15	71°
Hydroxy 2 biphényle	H	OH	1,1	1,43	2,55	51°
Chloro 2 biphényle	H	Cl	1,1	1,74	3,01	61°
Bromo 2 biphényle	H	Br	1,1	1,86	3,10	69°
Nitro 2 biphényle	H	NO_2	1,1	1,47	2,65	54°
Diméthyl 2-2' biphényle cis	CH_3	CH_3	1,54	1,54	4,00	90°
Diméthyl 2-2' biphényle trans	H	CH_3	1,1	1,54	3,15	71°
Dihydroxy 2-2' biphényle cis	OH	OH	1,43	1,43	2,80	121°
Dihydroxy 2-2' biphényle trans	H	OH	1,1	1,43	2,55	51°
Dichloro 2-2' biphényle cis	Cl	Cl	1,74	1,74	3,72	104°
Dichloro 2-2' biphényle trans	H	Cl	1,1	1,74	3,01	61°
Dibromo 2-2' biphényle cis	Br	Br	1,86	1,86	3,90	95°
Dibromo 2-2' biphényle trans	H	Br	1,1	1,86	3,10	69°
Dinitro 2-2' biphényle cis	NO_2	NO_2	1,47	1,47	3	115°
Dinitro 2-2' biphényle trans	H	NO_2	1,1	1,47	2,65	54°

Dans la plupart des cas, les angles ψ_0 sont très supérieurs aux angles ψ calculés précédemment dans l'hypothèse des cycles insulés.

3/ *Calcul des angles ψ réels à partir des excès d'anisotropies optiques moléculaires.*

Les résultats précédents ont montré qu'il devait exister un excès d'anisotropie optique E ($\gamma^2_{exp} \neq \gamma^2_{insulé}$) dans les dérivés substitués du biphényle, sauf peut-être pour les valeurs de ψ proches de $\pi/2$. Si on connaissait la loi de variation de E en fonction de ψ, il serait encore possible de calculer ψ à partir des anisotropies optiques moléculaires expérimentales et calculées :

$$E = \frac{\gamma^2_{exp.} - \gamma^2_{insulé}\ (\psi)}{\gamma^2_{insulé}\ (\psi)} = f\ (\psi)$$

Malheureusement, dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de déterminer théoriquement la fonction $f(\psi)$. On connaît cependant ses conditions aux limites. Quand les deux cycles sont perpendiculaires, la conjugaison n'est plus possible, ils doivent être insulés :

$$f(\pi/2) = 0$$

Par contre, la conjugaison est maximale quand les cycles sont parallèles :

$$f(0) = f_{maximal} = E_0$$

Entre ces deux valeurs limites, la variation de E ne suit certainement pas une loi mathématique simple. Mais comme souvent dans les problèmes de ce genre (1), nous sommes tentés de choisir à

(1) *En cherchant à relier l'effet bathochrome dû à la conjugaison des cycles dans le biphényle à leur orientation,* BRAUDE *et* SONDHEIMER (68) *ont été amenés à poser à priori la relation suivante :*

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos^2\psi$$

où ε et ε_0 sont des coefficients d'extinction molaire mesurés à la même longueur d'onde, l'un relatif au dérivé d'angle ψ, l'autre à la molécule plane. KLEVENS *et* PLATT (48) *ont également fait la même approximation, lors d'un essai d'interprétation analogue.*

.../... suite de la note page suivante

priori une fonction mathématique simple et de voir si les résultats obtenus à l'aide de cette fonction sont raisonnables. Nous avons pris la fonction :

$$E = E_0 \cos^2\psi$$

qui répond aux conditions limites imposées précédemment et qui conserve également la même valeur de E pour ψ et $\psi + \pi$; car la conjugaison entre les cycles doit être évidemment la même quand on tourne un cycle de π .

a) Détermination de E_0

Pour pouvoir calculer E_0 , il faut mesurer l'anisotropie optique γ^2 d'un dérivé du biphényle de structure géométrique connue. On peut considérer que le fluorène est assimilable à une molécule de biphényle plan (Fig. 15 a) (page 67).

En effet, on a montré que les deux cycles sont coplanaires (69) (70); les angles de liaison de l'atome de carbone du pont méthylénique étant pratiquement tétraédriques, on suppose que ce groupement ne permet pas la conjugaison entre les deux cycles par son intermédiaire. Les deux cycles benzéniques ne sont pas exactement dans le prolongement l'un de l'autre, mais il ne doit pas en résulter une modification appréciable de la délocalisation entre les deux cycles, par rapport à ce qu'elle serait dans une molécule de biphényle plan.

L'anisotropie optique d'une molécule de fluorène dans laquelle les cycles seraient insulés serait :

$$\gamma^2_{\text{insulé}} = 177 \text{ Å}^6$$

(1) .../... suite de la note de la page précédente
Notons enfin comment GUY (65) justifie le choix de la fonction

$$w(\psi) = w_o \cos^2\psi$$

où w est assimilable à l'énergie de résonance de la molécule de biphényle substituée. Après avoir indiqué que $w(\pi/2) = 0$ *et que* $w(0) = w_{maximal} = w_0$, *cet auteur écrit :*

"Nous manquons malheureusement d'autres renseignements sur l'allure de la courbe représentant w en fonction de ψ *et nous poserons, faute de mieux, l'expression précédente".*

L'anisotropie optique expérimentale étant de 325 $Å^6$:

$$E = \frac{\gamma^2_{exp.} - \gamma^2_{insulé}}{\gamma^2_{insulé}} = E_0 = 0,82$$

A partir de cette valeur, il est possible de calculer les angles ψ dans les dérivés substitués du biphényle et dans le biphényle lui-même (voir Tableau 12). Par exemple, pour le biphényle :

$$E = \frac{208 - 108 \cos^2\psi - 49}{108 \cos^2\psi + 49} = 0,82 \cos^2\psi \quad \text{d'où} \quad \psi = 30°$$

b) Dihydro 9-10 phénanthrène

Nous avons ajouté au Tableau 12 les valeurs relatives au dihydro 9-10 phénanthrène. Comme le fluorène, cette molécule peut être assimilée à un dérivé ortho substitué du biphényle (fig. 15 b).

A partir de l'anisotropie optique expérimentale ($\gamma^2_{exp.} = 310\ Å^6$), on peut calculer l'angle ψ entre les deux cycles, si la molécule n'est pas plane. On trouve effectivement un angle ψ égal à 24° environ. A notre connaissance, l'orientation des cycles dans cette molécule n'a pas été déterminée, mais l'utilisation de modèles moléculaires montre que la molécule ne peut pas être plane, et que l'angle entre les cycles doit être d'environ 20° (71) (72).

4/ *Discussion*

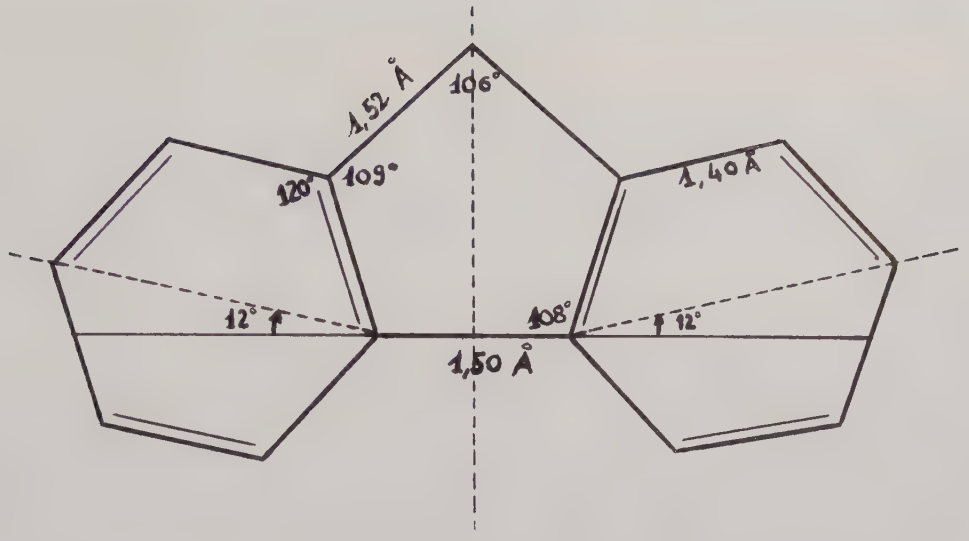
D'une façon générale, l'étude critique des valeurs des angles ψ portées dans le Tableau 12 permet de penser qu'elles sont très raisonnables et constituent un ensemble assez cohérent. En effet, des études tant théoriques (46) (47) qu'expérimentales (45) sont en faveur d'un angle ψ proche de 30° dans le biphényle lui-même, en solution. De plus, on voit qu'à part le nitro 4 biphényle (1), tous les dérivés substitués

(1) *Il ne faut sans doute pas attacher trop d'importance à la valeur aberrante de ψ trouvée dans le nitro 4 biphényle. En effet, on sait que le nitrobenzène lui-même présente une anisotropie optique apparente fonction de la concentration des solutions étudiées (74) (75)*

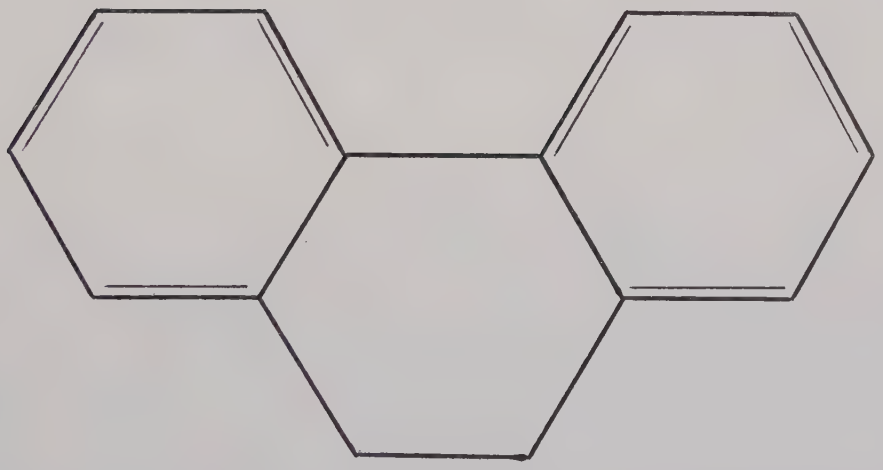
.../... suite de la note, page suivante

TABLEAU 12

COMPOSES	ψ	$R_1 \cdots R_2$ (Å)	Encombrement stérique ψ_0	Encombrement stérique $R_1 \cdots R_2$ (Å)	Autres études ψ
Fluorène	0°				0° (cristal)
Dihydro 9-10 phénanthrène	24°		(20°)		(42)(61)
Biphényle	30°	2,10	40°	2,30	0° (cristal) (63)(64) 20-30° (sol) 45-46-47 45° (gaz) (44)
Hydroxy 4 biphényle	34°	2,17	40°	2,30	
Méthyl 4 biphényle	34°	2,17	40°	2,30	
Bromo 4 biphényle	25°	2,00	40°	2,30	
Nitro 4 biphényle	12°	1,82	40°	2,30	
Hydroxy 2 biphényle	38°	2,24	51°	2,55	
Méthyl 2 biphényle	46°	2,43	71°	3,15	58° (sol.) (45)
Chloro 2 biphényle	50°	2,60	61°	3,00	
Bromo 2 biphényle	55°	2,71	69°	3,10	
Nitro 2 biphényle	52°	2,60	54°	2,65	
Dihydroxy 2-2' biphényle trans	40°	2,25	51°	2,55	
Dihydroxy 2-2' biphényle cis	144°	2,20	121°	2,80	
Diméthyl 2-2' biphényle trans	50°	2,53	71°	3,15	
Diméthyl 2-2' biphényle cis	134°	2,48	90°	4.00	110° (sol.) (45)
Dichloro 2-2' biphényle trans	62°	3,03	61°	3,01	
Dichloro 2-2' biphényle cis	122°	2,87	104°	3.72	106° (gaz) (44)
Dibromo 2-2' biphényle trans	66°	3,05	69°	3,10	
Dibromo 2-2' biphényle cis	119°	2,97	95°	3.90	105° (gaz) (44)
Dinitro 2-2' biphényle trans	55°	2,67	54°	2,65	
Dinitro 2-2' biphényle cis	130°	2,60	115°	3.00	



Fluorène (a)



Dihydro 9-10 phénanthrène (b)

Figure 15

en 4 présentent des angles ψ pratiquement égaux à celui du biphényle, comme on doit s'y attendre (73). La précision sur ψ est dans tous les cas de quelques degrés.

Dans le biphényle et les dérivés monosubstitués les angles ψ calculés sont toujours inférieurs aux angles ψ_0 donnés par un encombrement stérique normal. Même pour les grands angles, l'énergie de résonance semble suffisante pour permettre un léger écrasement des atomes en contact.

Dans les dérivés disubstitués en 2 et 2', le calcul conduit à deux valeurs mathématiquement possibles de ψ, l'une inférieure à $\pi/2$ (forme "trans"), l'autre supérieure (forme "cis"). Si les formes cis étaient les formes réelles, les valeurs de ψ calculées correspondraient à un écrasement considérable des atomes en ortho, même pour les angles ψ les plus grands. Par contre, pour les formes trans, en dehors du cas des dérivés méthylés (1), l'écrasement reste raisonnable pour les faibles valeurs de ψ; dans les dérivés très encombrés, la conjugaison entre cycles est pratiquement nulle, et n'a plus d'action sur leur orientation. Quand on compare les dérivés monosubstitués en 2 (2) et disubstitués en 2 et 2' contenant les mêmes substituants R, on voit que les angles ψ sont toujours un peu plus grands dans les dérivés disubstitués. Ce résultat est encore logique, puisque dans ces derniers deux

(1) .../... suite de la note de la page précédente :
il existe en solution des interactions moléculaires fortes entre molécules de soluté pouvant fausser le calcul de γ^2. Dans le nitro 4 biphényle, le même phénomène peut exister, mais ce n'est sans doute pas le cas pour les dérivés nitrés en 2 et 2', le ou les groupements nitrés s'y trouvant très protégés par l'encombrement stérique de la molécule.

(1) Dans les calculs d'encombrement stérique précédents, le radical méthule est assimilé à une sphère de 2A de rayon d'encombrement. On ne tient pas compte ainsi de la réelle possibilité "d'engrenage" entre les deux radicaux en contact, un atome d'hydrogène pouvant s'insérer entre deux atomes d'hydrogène du radical opposé.

(2) Dans les dérivés monosubstitués en 2, le contact se fait entre un substituant R et un atome d'hydrogène, comme dans les dérivés disubstitués en 2 et 2' "trans".

paires R...H tendent à éloigner le plus possible les deux cycles au lieu d'une dans les dérivés monosubstitués.

La forme "trans" des dérivés disubstitués semble d'ailleurs à priori la plus stable puisqu'elle correspond à la meilleure possibilité de conjugaison et au contact entre deux atomes d'électronégativité différente dans le cas des dérivés halogénés (hydrogène et halogène). Certains auteurs concluent cependant à l'existence de la forme "cis" dans le gaz (44) et en solution (45). SUZUKI (45) a calculé les angles ψ portés dans le Tableau 12 en cherchant à interpréter à l'aide de la méthode L.C.A.O. l'effet bathocrome dû à la conjugaison entre cycles dans ces dérivés; sans faire une critique détaillée de ses résultats, on doit cependant remarquer que les valeurs qu'il obtient dépendent fortement de la valeur choisie pour la longueur de la liaison centrale C-C entre les cycles du biphényle. Par ailleurs, cet auteur ne peut pas tenir compte de l'influence électronique des substituants sur les cycles benzéniques. Or, on a vu dans le chapitre précédent l'importance des effets électroniques de ces substituants et l'erreur qu'on peut commettre en les négligeant.

En résumé, la fonction choisie pour représenter la variation de l'excès d'anisotropie E en fonction de l'angle des cycles permet d'obtenir des valeurs très raisonnables de ces angles et sans doute assez proches de la réalité (1).

D/ DERIVES α- α' DISUBSTITUES DU STILBENE TRANS.

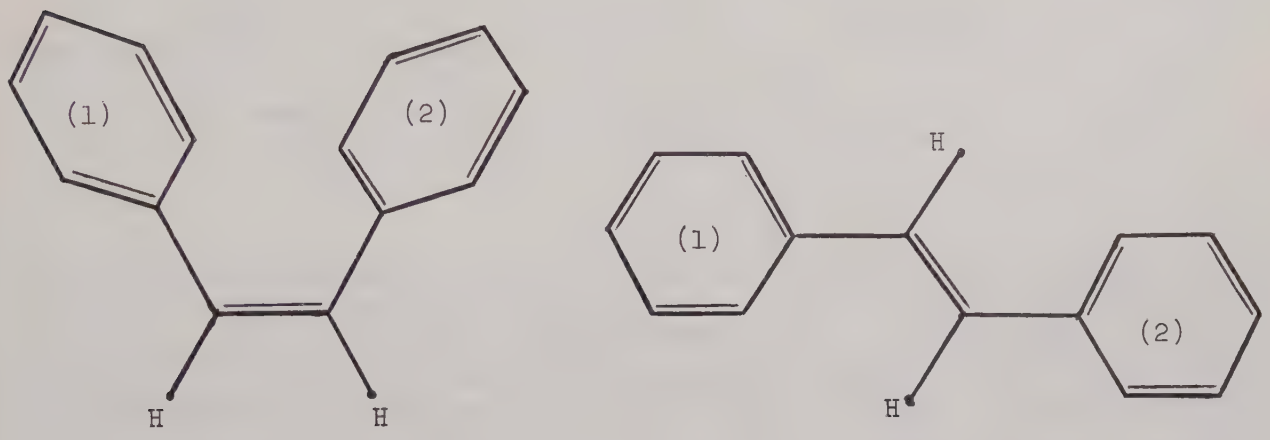
Le stilbène cis et trans et quelques dérivés α - α' disubstitués du stilbène trans ont été étudiés en solution dans le dioxane, leur solubilité dans le tétrachlorure de carbone étant parfois trop faible. Bien que le dioxane soit un solvant polaire, les anisotropies optiques moléculaires apparentes des composés aromatiques que nous avons pu mesurer dans ces deux solvants, sont pratiquement toujours les mêmes.

Les formes cis et trans ont des anisotropies optiques γ^2 extrêmement différentes :

(1) *On pourrait être tenté de prendre une fonction sinusoïdale autre que* $\cos^2\psi$, *par exemple* $E = E_0\cos^n\psi$ *avec n pair supérieur à 2. Des calculs faits ainsi conduisent à des valeurs de* ψ *très faibles, exigeant des interpénétrations inacceptables des atomes en contact.*

$\gamma^2_{trans} = 720\ \mathring{A}^6$ $\gamma^2_{cis} = 180\ \mathring{A}^6$

Cet écart est si considérable qu'on peut envisager de doser les formes cis et trans dans une solution diluée de stilbène en cours d'isomérisation avec une précision de 1 % dans tous les cas. La très grande anisotropie optique du stilbène trans est due à sa structure plane (76), l'isomère cis étant très replié sur lui-même (76) (77) (78).



stilbène-cis stilbène-trans

Figure 16

On peut tenter de déterminer la structure géométrique des dérivés αα' disubstitués du stilbène trans par la méthode qui fut utilisée dans le cas des dérivés substitués du biphényle. En effet, l'encombrement stérique des atomes d'hydrogène situés en ortho des cycles et en α, sur le chaînon éthylénique, n'est pas suffisant pour faire tourner les cycles hors du plan de la double-liaison $\rangle C{=}C \langle$. Par contre, si des substituants volumineux sont placés en α, la molécule ne peut plus être plane.

Calculons tout d'abord les anisotropies optiques moléculaires que présenteraient ces dérivés substitués si les deux cycles benzéniques et la double-liaison étaient insulés.

1/ Calcul de l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2_{insulé}$

Soit la molécule substituée représentée sur la figure 17

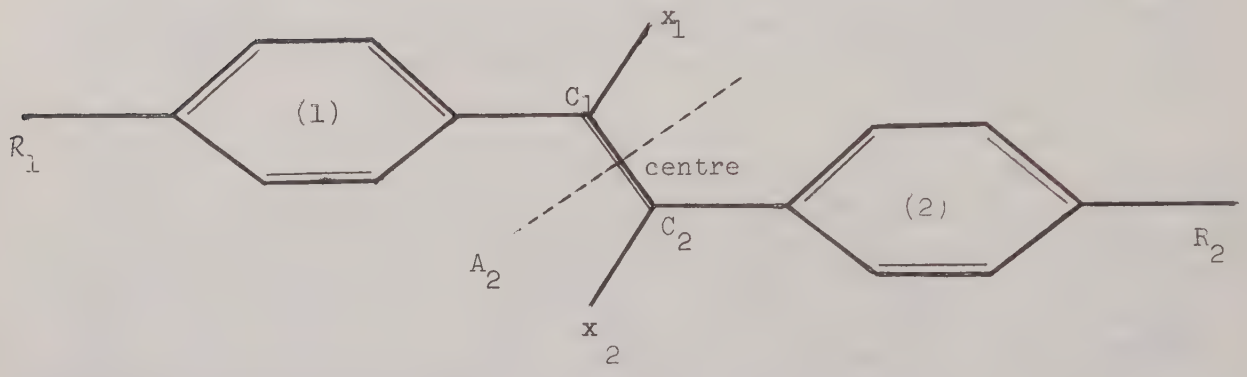


Figure 17

Les anisotropies optiques des cycles benzéniques et de la double liaison insulés ont été calculées précédemment. Mais il faut connaître l'anisotropie optique d'un atome d'halogène ou d'un groupement alcoyle ($-CH_3$, $-CH_2-CH_3$) fixé sur un atome de carbone d'une double-liaison C=C. Nous avons vu précédemment que l'effet électronique d'un radical alcoyle sur un cycle benzénique était faible; on peut négliger l'effet correspondant sur une double-liaison et calculer l'anisotropie optique de ces radicaux alcoyles à partir des valeurs déterminées dans le chapitre précédent [1]. Tous les dérivés du stilbène étudiés ici étant trans, on peut penser que les anisotropies optiques des

(1) *On admet que le groupement alcoyle possède une symétrie de révolution Cette approximation ne peut, en aucun cas, influer de façon importante sur la valeur des angles ψ déterminés par la suite.*

liaisons C-X dans les dérivés halogénés du stilbène supposés insulés sont les mêmes que dans les halogèno trans éthylènes. Nous n'avons malheureusement pu mesurer que l'anisotropie optique moléculaire du dichloro trans éthylène; la valeur obtenue pour γ_{Cl} est : 2,95 $Å^3$ aussi bien dans le liquide pur qu'en solution. Cette valeur est naturellement comprise entre celles qu'on a déterminées dans le chloro 1 éthane (2,45 $Å^3$) (21) et le chlorobenzène (3,80 $Å^3$). L'effet mésomère du chlore se fait sentir dans les chloroéthylènes, mais bien moins que dans le chlorobenzène. N'ayant pu mesurer les anisotropies optiques γ_X^2 des autres halogènes dans les dihalogèno trans éthylènes, nous avons cependant essayé de les évaluer. En étudiant les mono halogéno benzènes, on s'aperçoit que l'augmentation de γ_X par effet mésomère quand on passe des dérivés de l'éthane aux dérivés du benzène est la même, en valeur relative, pour les trois halogènes (voir Tableau 13).

TABLEAU 13

Liaison	$\gamma_X(Å^3)$ (halogénoéthanes)	$\gamma_X(Å^3)$ (halogénobenzènes)	$\frac{\gamma_X \text{halogénoéthanes}}{\gamma_X \text{halogénobenzènes}}$
C-Cl	2,45	3,80	1,55
C-Br	3,15	4,80	1,52
C-I	4,62	6,80	1,48

Nous ferons l'hypothèse que γ_X subit la même exaltation, quel que soit l'halogène, quand on passe des monohalogéno éthanes aux dihalogéno trans éthylènes; nous prendrons :

$$\gamma_{Br} = 3,80\ Å^3 \quad ; \quad \gamma_I = 5,30\ Å^3$$

pour représenter l'anisotropie optique des liaisons C-Br et C-I dans les molécules de dibromo et de diodo stilbène trans supposées insulées.

Dans les dérivés αα' disubstitués du stilbène trans, deux structures géométriques peuvent exister à priori, toutes deux présentant une symétrie binaire. Dans l'une, le centre de la double-liaison centrale C=C est un centre de symétrie pour toute la molécule (structure I); les deux cycles sont parallèles. Dans la seconde, il existe un axe de symétrie binaire, passant encore par le centre de la liaison éthylénique (structure II). Dans les deux cas, nous appellerons ψ l'angle de chaque

cycle benzénique avec le plan de la double-liaison centrale $>C=C<$

a) Structure I

Supposons que le dérivé substitué $R_1\text{-}C_6H_4\text{-}CX = CX\text{-}C_6H_4\text{-}R_2$ se présente sous la structure I et que les cycles et la double-liaison centrale soient insulés. On peut calculer l'anisotropie optique moléculaire de ce dérivé par la méthode générale présentée dans le chapitre I :

$$\begin{aligned}\gamma^2(\text{I})\ \text{insulé} = {} & \gamma_=^2 + 4\,\gamma_X^2 + 4\,(\gamma_\psi + \gamma_C + \tfrac{1}{2}\gamma R_1 + \tfrac{1}{2}\gamma R_2 - 2\,\gamma_H)^2 \\ & - \tfrac{1}{2}\gamma_=\gamma_X - 2\,\gamma_=\gamma_\psi + \tfrac{1}{2}\gamma_=(\gamma_\psi + \gamma_C + \tfrac{1}{2}\gamma R_1 + \tfrac{1}{2}\gamma R_2 - 2\,\gamma_H) \\ & + \tfrac{7}{2}\gamma_X(\gamma_C + \tfrac{1}{2}\gamma R_1 + \tfrac{1}{2}\gamma R_2 - 2\,\gamma_H) \\ & - \tfrac{9}{2}\gamma_X(\gamma_\psi + \gamma_C + \tfrac{1}{2}\gamma R_1 + \tfrac{1}{2}\gamma R_2 - 2\,\gamma_H) - \tfrac{1}{2}\gamma_X\gamma_\psi \\ & - 4\,\gamma_\psi(\gamma_C + \tfrac{1}{2}\gamma R_1 + \tfrac{1}{2}\gamma R_2 - 2\,\gamma_H) + \tfrac{9}{2}\gamma_=\gamma_\psi\cos^2\psi \\ & + 9\,\gamma_X\gamma_\psi\cos^2\psi\end{aligned}$$

Dans cette expression, γ_ψ^2 est l'anisotropie optique du cycle benzénique, $\gamma_=^2$ est l'anisotropie optique de la double-liaison C=C, γ_X^2 est l'anisotropie optique de la liaison C-X, $\gamma^2_{R_1}$ et $\gamma^2_{R_2}$ les anisotropies des liaisons C-R_1 et C-R_2 , γ_C^2 et γ_H^2 les anisotropies des liaisons C-C et C-H.

Cette formule s'applique évidemment au stilbène trans lui-même. Il suffit de remplacer R_1 et R_2 par H et de faire $\psi = 0$.

b) Structure II

Si la même molécule se présente sous la strucutre II :

$$\nu^2(II)\ \text{insulé} = \gamma_=^2 + 4\,\gamma_X^2 + 4\,(\gamma_\psi + \gamma_C + \tfrac{1}{2}\gamma R_1 + \tfrac{1}{2}\gamma R_2 - 2\,\gamma_H)$$
$$- \tfrac{1}{2}\gamma_=\gamma_X - 2\,\gamma_=\gamma_\psi + \tfrac{1}{2}\gamma_=(\gamma_\psi + \gamma_C + \tfrac{1}{2}\gamma R_1 + \tfrac{1}{2}\gamma R_2 - 2\,\gamma_H)$$
$$+ \tfrac{7}{2}\gamma_X(\gamma_C + \tfrac{1}{2}R_1 + \tfrac{1}{2}R_2 - 2\,\gamma_H)$$
$$- \tfrac{9}{2}\gamma_X(\gamma_\psi + \gamma_C + \tfrac{1}{2}\gamma R_1 + \tfrac{1}{2}\gamma R_2 - 2\,\gamma_H) - \tfrac{1}{2}\gamma_X\gamma_\psi$$
$$- 4\,\gamma_\psi(\gamma_C + \tfrac{1}{2}\gamma R_1 + \tfrac{1}{2}\gamma R_2 - 2\,\gamma_H) + \tfrac{9}{2}\gamma_=\gamma_\psi\cos^2\psi$$
$$+ 9\,\gamma_X\gamma_\psi\cos^2\psi + 12\,\gamma_\psi^2\cos^4\psi - 12\,\gamma_\psi^2\cos^2\psi$$

2/ *Encombrement stérique dans les dérivés α-α' disubstitués du stilbène trans.*

Comme dans le cas des dérivés substitués du biphényle, il est possible de calculer la distance entre les atomes ou groupements d'atomes venant en contact au cours de la rotation des cycles (X_1 ou X_2 en α et H en ortho des cycles).

$$\overline{H\ldots X}^2 = \left[\frac{p}{2} - x - \frac{1}{4}\left(1 - \frac{3}{4}\cos\psi\right)\right]^2 + \left[-\sqrt{\frac{3}{4}}\,(2p - 1 - 2x) + \sqrt{\frac{3}{4}}\,1\cos\psi\right]^2 + \frac{3}{4}1^2 - \frac{3}{4}1^2\cos^2\psi$$

Dans cette expression :

p = C-C aliphatique + C-C aromatique = 2,93 Å

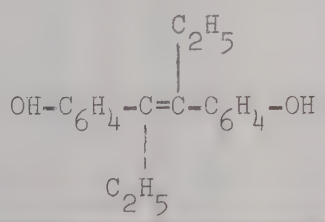
x est la longueur de la liaison C-X

l = C-C aromatique + C-H = 2,49 Å .

Comme on l'a vu précédemment, on ne connaît assez bien que l'encombrement stérique des atomes d'halogène (67) et celui d'un radical méthyle si on peut assimiler ce dernier à une sphère pleine de rayon 2 Å. A partir de ces valeurs, on peut calculer les angles ψ_0 qui existeraient dans les dérivés du stilbène trans si l'orientation des cycles n'était due qu'à un encombrement normal (Tableau 14).

TABLEAU 14

	Structure I molécule insulée		Structure II molécule insulée		Encombrement stérique normal	
	ψ	$H\cdots X$ (Å)	ψ	$H\cdots X$ (Å)	ψ_0	$H\cdots X$ (Å)
Dibromo α-α' stilbène trans	37°	2,01	26°	1,69	59°	3,10
Diiodo α-α' stilbène trans	58°	2,75	43°	2,24	64°	3,30
Méthoxy 4 diméthyl αα' stilbène trans	cos ψ>1		cos ψ>1		(69°)	(3,15)
Méthoxy 4 diéthyl αα' stilbène trans	12°		7°			
Méthoxy 4 méthyl α propyl α' stilbène trans	32°		18°			
Diéthyl αα' stilbestrol	cos ψ>1		cos ψ>1			



L'existence d'isomères de rotation dans les radicaux éthyle et propyle interdit de calculer simplement l'encombrement stérique dans les dérivés substitués en α et α' par ces radicaux.

Si les cycles benzéniques et la double-liaison éthylénique étaient insulés, on devrait avoir :

$$\gamma^2_{\text{insulé}} = \gamma^2_{\text{expérimental}}$$

et la comparaison de ces deux valeurs permettrait de calculer l'angle ψ réel. On voit sur le Tableau 14 que, sauf pour le dérivé diiodé, les angles ψ calculés ainsi sont très inférieurs à ceux que donnerait un encombrement stérique normal, ou même ne peuvent pas être calculés ($\cos \psi > 1$). Ce désaccord met bien en évidence l'existence d'une délocalisation électronique entre les cycles benzéniques et la liaison éthylénique centrale.

3/ *Calcul des angles ψ réels à partir des excès d'anisotropie optique moléculaire*

Nous poserons encore que l'excès d'anisotropie E dû à la conjugaison entre cycles et double-liaison C=C varie en fonction de l'angle ψ de la façon suivante :

$$E = \frac{\gamma^2_{\text{exp.}} - \gamma^2_{\text{ins.}(\psi)}}{\gamma^2_{\text{ins.}(\psi)}} = E_0 \cos^2\psi$$

Calcul de E_0

Le stilbène trans étant plan (76) $\psi = 0$ dans cette molécule. L'anisotropie optique de la molécule insulée serait :

$\gamma^2_{\text{ins.}} = 204$ Å^6 $\qquad\qquad$ $\gamma^2_{\text{exp.}} = 713$ Å^6

d'où : $\qquad E = E_0 = 2{,}50$

A partir de cette valeur de E_0, il est facile de calculer les angles ψ dans les dérivés substitués du stilbène trans.

Les valeurs correspondantes de ψ et de ψ_0 sont représentées dans le Tableau 15.

TABLEAU 15

	Structure I		Structure II		Encombrement stérique		Absorption ultra-violette (76)
	ψ	X...H(Å)	ψ	X...H(Å)	ψ_0	X...H(Å)	ψ
Dibromo α-α' stilbène trans	58°	3,08	45°	2,76	59°	3,10	54° (1)
Diiodo α-α' stilbène trans	67°	3,41	58°	3,20	64°	3,30	75° (2)
Méthoxy 4 Diméthyl αα' stilbène trans	54°	2,80	37°	2,45	(69°)	(3,15)	58° (3)
Méthoxy 4 Diéthyl αα' stilbène trans	60°		42°				63° (4)
Méthoxy 4 Méthyl α Propyl α' stilbène trans	64°		46°				
Diéthyl αα' stilbestrol	58°		41°				

(1) Dibromo αα' stilbène trans

(2) Diiodo αα' stilbène trans

(3) Diméthyl αα' stilbène trans

(4) Diéthylαα' stilbène trans

On a également porté les valeurs des angles ψ calculés par SUZUKI (76), dans des dérivés substitués du stilbène de même encombrement stérique.

On a déjà vu comment cet auteur déterminait l'angle ψ dans les biphényles substitués; il a utilisé la même méthode pour les dérivés du stilbène, sans pouvoir tenir compte de l'effet électronique des substituants sur la liaison centrale C=C. Les valeurs ne diffèrent cependant pas beaucoup de celles que nous avons obtenues dans l'hypothèse de la structure I [1]. L'hypothèse de cette structure permet également de rendre compte de l'annulation de l'effet de la conjugaison des cycles sur leur orientation quand ψ est grand. Si les dérivés α-α' substitués du stilbène trans existaient réellement sous la structure II, il faudrait admettre que les atomes de brome s'interpénètrent fortement dans le dérivé dibromé. On trouve logiquement que les cycles s'écartent d'autant plus du plan de la liaison centrale $\geq C=C \leq$ que les substituants sont plus encombrants; de plus, les deux dérivés diéthylés en α et α' ont pratiquement le même angle ψ, comme on doit s'y attendre.

En résumé, ces résultats sont plutôt en faveur de la structure I dans laquelle les cycles sont parallèles, comme dans le dibenzyle.

L'ensemble cohérent des valeurs calculées de ψ justifie, une fois de plus l'utilisation de la loi simple

$$E = E_0 \cos^2 \psi$$

pour représenter la variation de l'excès d'anisotropie optique au cours de la rotation des cycles.

(1) *Dans les calculs de SUZUKI, les structures I et II conduisent aux mêmes résultats.*

E/ STRUCTURE MOLECULAIRE ET ACTIVITE BIOLOGIQUE.

De nombreux dérivés substitués du biphényle et du stilbène présentent des propriétés biologiques très importantes, comme l'activité cancérogène ou œstrogène.

De nombreux auteurs (79 à 86) ont essayé de relier cette activité à la structure géométrique de ces composés. Puisque la diffusion Rayleigh dépolarisée permet de déterminer cette structure géométrique et de se faire une idée de la conjugaison entre les diverses parties de la molécule ($E=E_0 \cos^2 \psi$), il est tentant d'essayer de comparer nos résultats à l'activité biologique des dérivés étudiés.

1/ *Dérivés substitués du biphényle*

a) Activité cancérogène

Les activités cancérogènes (1) de quelques composés substitués ou non du biphényle, ont été portées sur le Tableau 16 ainsi que les valeurs des angles ψ déterminées par diffusion Rayleigh dépolarisée (D.R.D.) sur des molécules de même encombrement en ortho.

TABLEAU 16

COMPOSES	Activité cancérogène	Composés étudiés par D.R.D.	ψ
Acétyl amino 4 fluorène	+++++	Fluorène	0°
Acétyl amino 4 biphényle	+++	Biphényle	30°
Méthyl 2 acétylamino 4 biphényle	-	Méthyl 2 biphényle	46°
Méthyl 2' acétylamino 4 biphényle	-		

(1) *Une étude détaillée de l'activité cancérogène en relation avec la structure de certaines molécules aromatiques peut être trouvée dans le livre de B. et A. PULLMAN (87).*

Une activité nulle est représentée par un tiret; le nombre de croix est proportionnel à l'activité cancérogène. Il semble que l'activité cancérogène exige généralement la présence d'un substituant en para d'un cycle, ici le groupement acétylamine. On peut penser que l'orientation des cycles est pratiquement la même dans les composés analogues du Tableau 16. Bien que ces résultats soient très partiels, on peut noter que l'activité cancérogène est maximale pour la molécule plane, et disparaît rapidement quand les cycles tournent. Il serait vain de tenter d'expliquer une propriété aussi complexe que l'activité cancérogène à partir de la seule structure de la molécule isolée. Mais on remarque que dans le substituant "actif", en para, se trouve un atome d'azote possédant un doublet électronique libre; le groupement aminé se conjugue fortement avec le squelette aromatique et on peut penser que son état électronique dépend sensiblement de la conjugaison entre les deux cycles. Il semble que l'état électronique de ce groupement le plus favorable à l'activité cancérogène exige la conjugaison maximale des cycles benzéniques.

b) Activité œstrogène

Ces composés présentent parfois une activité œstrogène (79). L'activité œstrogène de quelques dérivés du biphényle est portée sur le Tableau 17, en même temps que les angles ψ relatifs à des dérivés analogues.

TABLEAU 17

COMPOSES	Activité oestrogène	Composés étudiés par D.R.D.	ψ
Acide méthoxy 4 biphényle 4' carboxylique	+	Biphényle	30°
Acide méthoxy 4 méthyl 2 biphényle 4' carboxylique	++++		
Acide méthoxy 4 méthyl 2' biphényle 4' carboxylique	++++	Méthyl 2 biphényle	46°
Acide méthoxy 4 diméthyl 2-2' biphényle 4' carboxylique	+++++	Diméthyl 2-2'biphényle	48°

Le groupement "actif" est ici le groupement acide carboxylique. Contrairement à l'activité cancérogène, l'activité œstrogène augmente en même temps que ψ. L' "état électronique" du substituant actif le plus favorable semble exiger une faible conjugaison des cycles benzéniques.

2/ *Dérivés substitués du stilbène trans*

Activité œstrogène

Ces dérivés présentent un grand intérêt biologique car il y a parmi eux les substances œstrogènes de synthèse les plus actives. Là encore, leur activité hormonale dépend fortement des substitutions faites sur la molécule. Les activités œstrogènes et les angles ψ relatifs à divers dérivés du stilbène trans ont été portés sur le Tableau 18.

TABLEAU 18

COMPOSES	ψ	Activité oestrogène
Stilbène trans	0	-
Méthoxy 4 diméthyl αα' stilbène trans	54°	++
Méthoxy 4 diéthyl αα' stilbène trans	60°	+++
Méthoxy 4 méthyl α propyl α' stilbène trans	64°	++++
Diéthyl αα' stilbestrol	58°	++++++++
Dibromo αα'stilbène trans	58°	(?)
Diiodo αα stilbène trans	68°	(-)

Ces composés ne portent malheureusement pas tous les mêmes groupements en para des cycles. Il est donc difficile de comparer leurs activités œstrogènes à la seule orientation des cycles dans la molécule. Mais il semble que l'activité œstrogène maximale exige la présence d'un substituant particulier en para, sous un état électronique donné, lié à une certaine conjugaison des cycles et donc un angle ψ particulier. Ces conditions semblent réalisées pour le diéthyl αα' stilbestrol (83).

CHAPITRE V

MOLECULES AROMATIQUES A CYCLES CONDENSES ET HETEROCYCLES AZOTES

Dans ce chapitre seront étudiés le naphtalène, le benzo 1-2 anthracène, la pyridine, la quinoléine, la benzo (c) acridine, des dibenzoacridines, ainsi qu'un certain nombre de dérivés méthylés de ces composés.

Ces dérivés aromatiques sont particulièrement intéressants car certains d'entre eux présentent une activité cancérogène plus ou moins importante. Cette activité apparaît par exemple quand un groupement méthyle est placé sur certains sommets des molécules précédentes. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier ces composés en solution par D.R.D.

A/ DETERMINATION DES EXCES RELATIFS D'ANISOTROPIE OPTIQUE.

1/ *Dérivés méthylés du naphtalène et du benzo 1-2 anthracène*

A partir des anisotropies optiques moléculaires du naphtalène, du benzo 1-2 anthracène et d'un certain nombre de dérivés méthylés, nous avons calculé les exaltations d'anisotropie optique par la relation :

$$E = \frac{\gamma^2_{\text{composé substitué}} - \gamma^2_{\text{composé non substitué}}}{\gamma^2_{\text{composé non substitué}}}$$

Ces excès relatifs sont rassemblés dans le Tableau 19

TABLEAU 19

COMPOSES	$E_{exp.}$
Naphtalène	0
Méthyl 1 Naphtalène	0,11
Méthyl 2 Naphtalène	0,08
Diméthyl 1-2 Naphtalène	0,23
Diméthyl 1-3 Naphtalène	
Diméthyl 1-5 Naphtalène	
Diméthyl 1-6 Naphtalène	
Diméthyl 1-7 Naphtalène	
Diméthyl 2-7 Naphtalène	
Triméthyl 2-3-5 Naphtalène	0,36
Ethyl 1 Naphtalène	0,12
Ethyl 2 Naphtalène	0,12
Benzo 1-2 anthracène	0
Méthyl 3 benzo 1-2 anthracène	0,05
Méthyl 4 benzo 1-2 anthracène	
Méthyl 6 benzo 1-2 anthracène	
Méthyl 7 benzo 1-2 anthracène	
Méthyl 8 benzo 1-2 anthracène	
Méthyl 5 benzo 1-2 anthracène	0,10
Méthyl 9 benzo 1-2 anthracène	0,17
Méthyl 10 benzo 1-2 anthracène	0,38
Méthyl 2'benzo 1-2 anthracène	0,34
Méthyl 3'benzo 1-2 anthracène	
Méthyl 4'benzo 1-2 anthracène	
Diméthyl 9-10 benzo 1-2 anthracène	0,85
Méthyl 20 cholanthrène	0,82

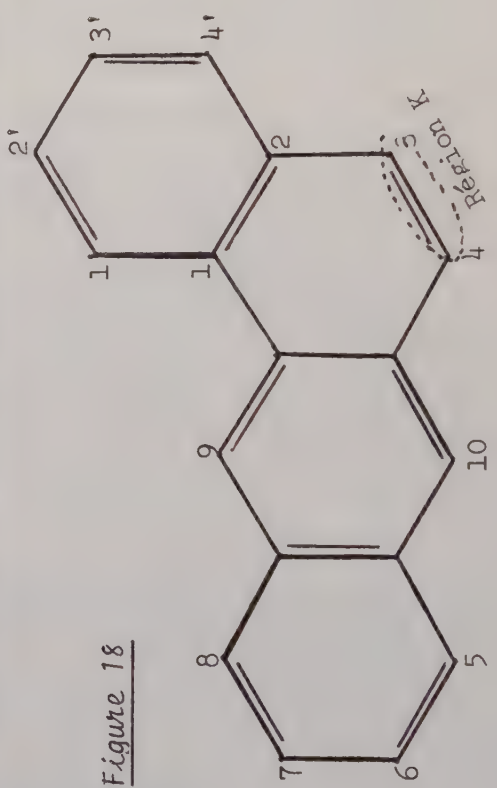


Figure 18

Les résultats expérimentaux relatifs aux benzènes méthylés (Chapitre III) ont montré qu'on pouvait calculer en première approximation l'excès relatif d'anisotropie optique E d'une molécule $C_6H_{(6-n)}(CH_3)_n$ par la relation

$$E = 0,21\ n$$

On voit sur le Tableau 19 que l'excès relatif E d'un naphtalène monométhylé est d'environ 0,10, diméthylé 0,23 et triméthylé 0,36. L'excès E reste encore proportionnel au nombre de substituants à la précision des mesures et est égal à la moitié de l'excès observé pour les dérivés méthylés du benzène. On observe d'ailleurs le même résultat avec les dérivés éthylés du naphtalène (E = 0,12) et du benzène (E = 0,25). Le passage approximatif d'un cycle benzénique à deux (naphtalène) semble diviser par deux l'excès relatif E des dérivés monométhylés.

Si cette conclusion est extrapolable aux dérivés méthylés du benzo 1-2 anthracène (Fig. 18), l'excès relatif E des molécules monométhylées doit être d'environ $\frac{0,21}{4} \simeq 0,05$. C'est effectivement ce que l'on observe quand la substitution se fait en position 3, 4, 6, 7, 8, mais l'exaltation est beaucoup plus grande pour les autres dérivés méthylés. C'est l'indice d'une perturbation électronique importante, très au-delà de la normale, de l'ensemble aromatique due à la présence d'un substituant méthyle sur ces sommets particuliers. Nous reviendrons par la suite sur cette importante constatation.

2/ *Dérivés méthylés de la pyridine, de la quinoléine et de la benzo (c) acridine.*

Comme précédemment, les anisotropies optiques de ces dérivés ont été mesurées en solution dans le tétrachlorure de carbone et les excès relatifs E calculés par rapport à la molécule de base non méthylée.

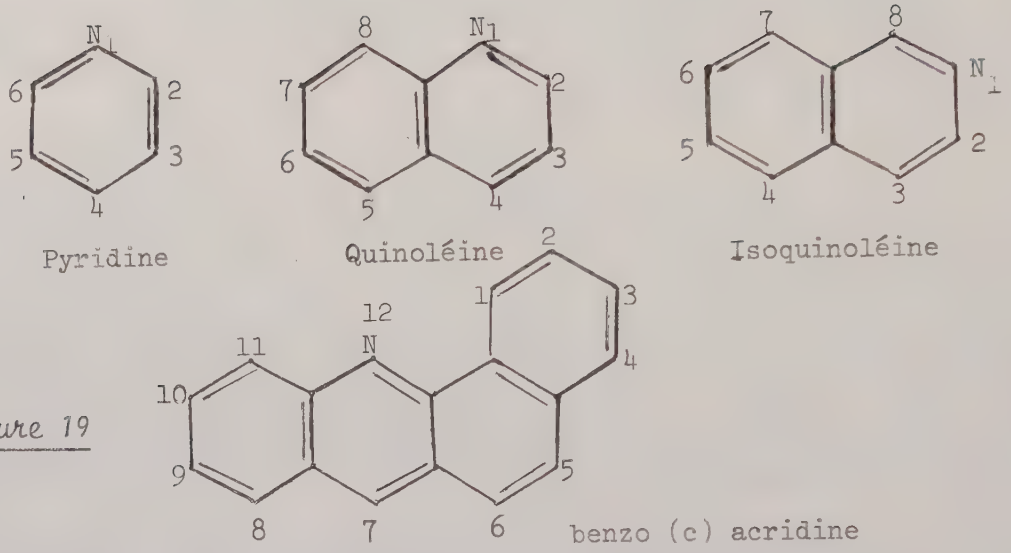


Figure 19

TABLEAU 20

COMPOSES	γ^2 ($A^{\circ 6}$)	E
Benzène	36	
Pyridine	34	0
Méthyl 2 pyridine	43	0,27
Diméthyl 2-4 pyridine	52	0,53
Diméthyl 2-6 pyridine		
Triméthyl 2-4-6 pyridine	61	0,79
Ethyl 2 pyridine	44	0,30
Naphtalène	195	
Quinoléine	182	0
Isoquinoléine	190	
Méthyl 4 Quinoléine	204	0,12
Benzo 1-2 anthracène	1.965	
Benzo (c) acridine	1.780	0
Méthyl 9 benzo (c) acridine	1.900	0,07
Méthyl 10 benzo (c) acridine	1.860	0,05
Méthyl 7 benzo (c) acridine	1.450	-0,18
Diméthyl 7-9 benzo (c) acridine	1.780	0
Diméthyl 7-10 benzo (c) acridine	1.700	-0,04

Le tableau 20 montre en premier lieu que l'anisotropie optique de la pyridine est égale ou légèrement inférieure à celle du benzène aux erreurs d'expérience près. Il semble donc que l'atome d'azote n'ait pratiquement pas d'effet sur la délocalisation des électrons π dans le cycle. Comme dans le cas des dérivés substitués du benzène, l'exaltation est la même pour les deux diméthyl pyridines et si n est le nombre de substituants, on peut poser :

$$E = 0,27\ n$$

Le groupement éthyle provoque une exaltation légèrement supérieure à celle du groupement méthyle, comme dans le cas de l'éthylbenzène. Les anisotropies optiques de la quinoléine et de l'isoquinoléine sont très voisines de celle du naphtalène, ce qui confirme bien que l'atome d'azote engagé dans le cycle joue pratiquement le même rôle qu'un atome de carbone placé dans la même situation. Le seul dérivé méthylé de la quinoléine que nous avons étudié présente un excès E = 0,12, valeur pratiquement égale à la moitié de celle obtenue pour une monométhyl pyridine. Le phénomène observé lors de la comparaison des dérivés méthylés du benzène et du naphtalène se retrouve bien dans cette série analogue.

Si l'on extrapole la conclusion précédente aux dérivés méthylés de la benzo (c) acridine, on doit s'attendre à un excès E égal à 0,06 environ pour un dérivé monométhylé. C'est bien la valeur de l'exaltation d'anisotropie optique observée dans les dérivés monométhylés en 9 et 10. (tableau 20).

En revanche, la méthyl 7 et les diméthyl 7-9 et 7-10 présentent des valeurs anormales de E (les valeurs normales seraient 0,06 et 0,12). Il semblerait donc que la position 7 joue un rôle particulier dans la benzo(c)acridine, tout comme les positions 9 et 10 dans la benzo 1-2 anthracène.

3/ *Les Dibenzo acridines*

Les anisotropies optiques de quelques dibenzo acridines non substituées, les dibenzo (a-j), (a-h) et (c-h) acridines (Fig. 20) ont été également mesurées.

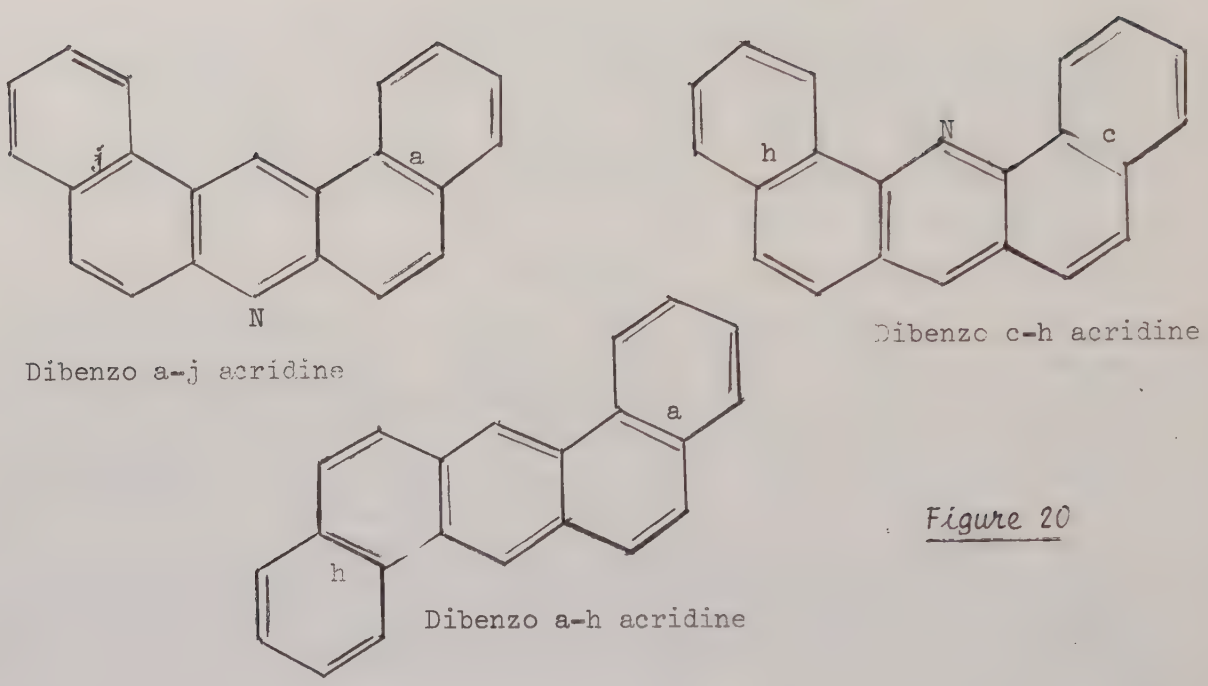


Figure 20

Les anisotropies optiques de ces composés figurent dans le Tableau 21.

TABLEAU 21

COMPOSES	$\gamma^2(\mathring{A}^6)$
Dibenzo (a-j) acridine	3.000
Dibenzo (a-h) acridine	3.230
Dibenzo (c-h) acridine	6.600

Les anisotropies optiques moléculaires de deux de ces molécules peuvent être directement comparées : ce sont celles des dibenzo-(a-j) et (c-h) acridines. En effet, ces deux dérivés possèdent les mêmes symétries moléculaires, leurs axes principaux de polarisabilité sont confondus, la différence entre les deux anisotropies optiques ne dépend que de la position différente de l'azote sur le squelette aromatique. On

voit que ce simple déplacement se traduit par une variation très importante de γ^2 , liée sans doute à une modification de la structure électronique de ces deux molécules.

Certains dérivés méthylés du benzo 1-2 anthracène et de la benzo (c) acridine, ainsi que les dibenzo (a-h) et (c-j) acridines présentent une activité cancérogène (87). De nombreux auteurs ont essayé de relier cette importante propriété biologique à certaines grandeurs physicochimiques expérimentales ou théoriques de ces molécules (87 à 97) sans y arriver pleinement. A notre tour, il nous a paru intéressant de voir s'il existait un parallélisme entre l'anisotropie optique moléculaire et le pouvoir cancérogène.

B/ STRUCTURE ELECTRONIQUE ET ACTIVITE CANCEROGENE

1/ *Dérivés méthylés du benzo 1-2 anthracène.*

De nombreux théoriciens et principalement A. et B. PULLMAN, se sont efforcés de calculer des paramètres liés principalement à la répartition de charge électrique sur la région K (Tableau 22) En effet, A. et B. PULLMAN ont émis l'hypothèse qu'il suffit de considérer l'influence du groupement méthyle sur la région K, car c'est elle qui serait engagée dans les réactions chimiques responsables de l'activité cancérogène. Ces auteurs ont ainsi calculé, par la méthode de la mésomérie, la concentration de la charge électrique sur la région K de chaque molécule (87). Ce même paramètre a été calculé par la méthode des orbitales moléculaires par d'autres auteurs (Tableau 22).

CHALVET et MASON (90) ont essayé de relier cette activité cancérogène à la différence d'énergie ΔE entre les niveaux électroniques 1 et 3 (Tableau 22). Selon ces auteurs, la condition nécessaire à l'apparition de l'activité serait :

$$1{,}3341 < \Delta E < 1{,}4462$$

Le tableau 20 montre que , de façon générale, il semble exister une corrélation entre ces paramètres et l'activité cancérogène. Mais dans tous les cas, des valeurs théoriques sont en désaccord avec l'activité biologique, même lorsque l'on exclut le cas des dérivés méthylés sur le cycle latéral. Pour ces composés, PULLMAN a proposé l'apparition d'un effet de désactivation, dû à la fixation du groupement méthyle sur le cycle latéral, lors de la réaction conduisant à la cancérisation (87).

TABLEAU 22

	Activité cancérogène (87)	$(\Delta q)_K$ Mésomérie (Pullman) (87)	$(\Delta q)_K$ Orbitales moléculaires (Greenwood) (87)	$(\Delta E)_{K\ (\beta)}$ Orbitales moléculaires (Dewar) (87)	$(\Delta E)_K$ Orbitales moléculaires (Sixma) (87)	$(\Delta E)_{1-3}$ Chalvet Mason (90)
Benzo 1-2 anthracène	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Méthyl 3 benzo 1-2 anthracène	+	0,0050	- 0,1642			1,4390
Méthyl 4 benzo 1-2 anthracène	+	0,0050	- 0,1638			1,4411
Méthyl 6 benzo 1-2 anthracène	+	0,0039	+ 0,0031	0,0045	0,0082	1,4462
Méthyl 7 benzo 1-2 anthracène	+	0,0039	+ 0,0127	0,0180	0,0092	1,4462
Méthyl 8 benzo 1-2 anthracène	+	0,0030	- 0,0006	0,0045	0,0075	1,4409
Méthyl 5 benzo 1-2 anthracène	++	0,0043	+ 0,0091	0,0180	0,0080	1,4387
Méthyl 9 benzo 1-2 anthracène	++	0,0043	+ 0,0027	0,0180	0,0155	1,4287
Méthyl 10 benzo 1-2 anthracène	+++	0,0073	+ 0,0387	0,0726	0,0259	1,4229
Méthyl 1' benzo 1-2 anthracène	-	0,0039	+ 0,0011	0,0045	0,0143	1,4523
Méthyl 2' benzo 1-2 anthracène	-	0,0055	+ 0,0357	0,0309	0,0164	1,4485
Méthyl 3' benzo 1-2 anthracène	-	0,0049	- 0,0101	0,0045	0,0146	1,4536
Méthyl 4' benzo 1-2 anthracène	-	0,0065	+ 0,0239	0,0309	0,0217	1,4480
Diméthyl 5-8 benzo 1-2 anthracène	-	0,0073	+ 0,0085	0,0225	0,0155	1,4252
Diméthyl 3-7 benzo 1-2 anthracène	-	0,0089	- 0,1515			
Diméthyl 5-10 benzo 1-2 anthracène	+++					1,4114
Diméthyl 2-6 benzo 1-2 anthracène	-					1,4428
Diméthyl 9-10 benzo 1-2 anthracène	++++	0,0116	+ 0,0414	0,0906	0,0414	1,3978
Méthyl 20 cholanthrène	++++	0,0103				

De nombreux physicochimistes ont également tenté de relier des grandeurs mesurées de la molécule à son activité cancérogène. Les corrélations parfois obtenues ne sont jamais très étroites et sont souvent assez peu probantes, car les paramètres varient très peu quand on passe d'un composé actif à un composé inactif.

PACAULT et HOARAU (91) ont déterminé par étude de la susceptibilité magnétique, les coefficients de délocalisation électronique Λ_{RA} de ces composés (Tableau 23). Dans ce tableau, l'activité cancérogène est représentée par un nombre de croix d'autant plus grand qu'elle est plus importante. Un simple trait est relatif à une activité nulle (87).

TABLEAU 23

COMPOSES	Activité cancérogène	Λ_{RA}	E "normal"	E exp.
Anthracène	-	0		
Benzo 1-2 anthracène	-	- 0,3	0	0
Méthyl 3 benzo 1-2 anthracène	+	8,4		
Méthyl 4 benzo 1-2 anthracène	+	12,9		0,05
Méthyl 6 benzo 1-2 anthracène	+	8		
Méthyl 7 benzo 1-2 anthracène	+	2,5		
Méthyl 8 benzo 1-2 anthracène	+		0,05	
Méthyl 5 benzo 1-2 anthracène	++	5,4		0,10
Méthyl 9 benzo 1-2 anthracène	++(+)	5,6		0,17
Méthyl 10 benzo 1-2 anthracène	+++	4		0,38
Méthyl 2'benzo 1-2 anthracène	-	12,9		
Méthyl 3'benzo 1-2 anthracène	-	- 2,4		0,34
Méthyl 4' benzo 1-2 anthracène	-			
Diméthyl 9-10 benzo 1-2 anthr.	++++	11,6	0,10	0,85
Méthyl 20-cholanthrène	++++	9,2	0,15	0,82

Il ressort de cette étude expérimentale, que les composés cancérogènes ont tous un coefficient Λ_{RA} positif supérieur à 3, excepté le méthyl 7 benzo 1-2 anthracène, alors que les dérivés inactifs ont un coefficient négatif ou faiblement positif. Cependant, du point de vue quantitatif, le parallélisme entre ces coefficients et le pouvoir cancérogène n'est pas suffisamment étroit pour que l'on puisse relier directement ces deux propriétés. Plusieurs autres études expérimentales ont d'ailleurs abouti à des conclusions semblables (87). En résumé, les études antérieures ont montré que des grandeurs physicochimiques théoriques ou expérimentales liées à la structure électronique des méthyl benzo 1-2 anthracènes semblent varier parallèlement à l'activité cancérogène de ces composés, mais d'une façon assez grossière, les exceptions étant assez nombreuses.

Anisotropie optique et activité cancérogène

On remarque, d'une façon générale, que les dérivés qui ne présentent pas une exaltation d'anisotropie optique "normale" sont précisément ceux qui sont dotés d'activité cancérogène (Tableau 23). C'est ainsi que l'anisotropie optique des dérivés méthylés en 3, 4, 6, 7, 8 (peu actifs) est peu différente de celle du benzo 1-2 anthracène et suit la règle établie précédemment pour les composés aromatiques méthylés. Par contre, les dérivés méthylés en 5, 9, 10, diméthylé en 9-10 et le méthyl 20 cholanthrène (assimilable au triméthyl 5-6-10 benzo 1-2 anthracène) ont une anisotropie d'autant plus grande que l'activité cancérogène est plus grande. Pour ces dérivés, la corrélation est très satisfaisante, mais tous les dérivés méthylés sur le cycles latéral, présentent une exaltation importante (E = 0,34) bien qu'ils ne soient pas cancérogènes. On retrouve donc ici le phénomène observé par PULLMAN (87) et PACAULT (91), ce qui pourrait peut-être confirmer le rôle particulier du cycle latéral lors du métabolisme de ces composés.

En résumé, cette étude montre que la mesure de l'anisotropie optique moléculaire conduit à un parallélisme très satisfaisant, au moins aussi étroit que dans le cas des calculs théoriques.

2/ *Dérivés méthylés de la benzo (c) acridine*

Tout comme dans le cas des méthyl 1-2 benzo anthracènes, de nombreux chercheurs ont essayé de relier certaines grandeurs physicochimiques expérimentales ou théoriques aux propriétés biologiques de ces composés.

Certains auteurs ont essayé de relier l'activité cancérogène de ces molécules à leur force basique (92). Les composés actifs seraient les plus basiques, mais, d'après PULLMAN (87), cette coïncidence ne serait que fortuite; en effet, les dérivés de la benzo (a) acridine sont plus basiques que ceux de la benzo (c) acridine alors qu'ils ne présentent aucun pouvoir cancérogène. Il faut signaler également qu'une étude de spectres ultraviolets et infrarouges des méthyl benzo acridines a été effectuée par PACAULT (91). L'auteur conclut à l'absence de toute corrélation entre ces spectres et l'activité cancérogène de ces substances .

D'autre part, des théoriciens ont essayé d'évaluer les variations de charge $(\Delta q)_K$ sur la région K par rapport aux dérivés méthylés correspondants du benzo 1-2 anthracène (87). D'autres ont calculé de façon approchée les variations $(\Delta E)_K$ d'énergie de polarisation électrophile des deux carbones formant la région K des méthyl benzo (c) acridines. Ces résultats sont rassemblée dans le tableau 24 :

TABLEAU 24

COMPOSES	$(\Delta q)_K$		$(\Delta E)_K$	Activité Cancérogène
	Méthode de la mésomérie (87)	Méthode des orbitales moléculaires. (87)	en unité β (87)	
Benzo 1-2 anthracène	0,0000	0,0000	0,0000	-
Benzo (c) acridine	- 0,0065	- 0,0027	+ 0,0276	-
Méthyl 9 benzo (c) acridine	- 0,0026	+ 0,0004	+ 0,0231	-
Méthyl 7 benzo (c) acridine	+ 0,0008	+ 0,0360	- 0,0450	+++
Diméthyl (7-9) benzo (c) acridine	+ 0,0047	+ 0,0391	- 0,0630	++++
Diméthyl (7-10) benzo (c) acridine	+ 0,0047	+ 0,0487	- 0,0495	++++

Le signe + indique une augmentation de la grandeur considérée par rapport à la même grandeur prise dans le benzo 1-2 anthracène, le signe — une diminution. L'apparition de l'activité cancérogène semble liée à une variation brusque des paramètres théoriques et dans l'ensemble le parallélisme entre les deux évolutions est satisfaisant (92 à 96).

Comme nous l'avons fait pour les dérivés méthylés du benzo-1-2 anthracène, il est tentant de voir s'il existe un parallélisme entre les excès d'anisotropie optique et l'activité cancérogène de ces composés.

Anisotropie optique et activité cancérogène :

Le tableau 25 montre que les composés cancérogènes sont précisément ceux qui présentent un excès d'anisotropie optique "anormal"

TABLEAU 25

COMPOSES	Activité cancérogène	E ("normal")	E exp.	E'
Benzo (c) acridine	-	0	0	
Méthyl 9 benzo (c) acridine	-	0,06	0,07	
Méthyl 10 benzo (c) acridine	-	0,06	0,05	
Méthyl 7 benzo (c) acridine	+++	0,06	- 0,18	0
Diméthyl 7-9 benzo (c) acridine	++++	0,12	0	0,22
Diméthyl 7-10 benzo (c) acridine	++++	0,12	- 0,04	0,18

. Les dérivés méthylés en 9 et 10 qui sont totalement inactifs présentent une exaltation normale. Pour les dérivés très cancérogènes, contrairement à ce qui se passe dans le cas des méthyl benzo 1-2 anthracènes, l'anomalie se traduit par une diminution de E, qui devient même négatif. Les trois dérivés "anormaux" étant tous méthylés en 7, on est tenté de prendre comme molécule de base pour calculer un nouvel excès relatif E', la méthyl 7 benzo (c) acridine (Tableau 25). L'observation de ce tableau tend à montrer que l'activité cancérogène semble apparaître

lorsque l'excès relatif d'anisotropie optique ne suit pas la loi d'additivité et que cette activité est d'autant plus grande que l'excès E' est plus grand.

Il convient de noter que si le groupement CH_3 a pour effet d'augmenter la migration des charges vers le cycle aromatique, l'atome d'azote provoque l'effet opposé, son électronégativité étant supérieure à celle des atomes de carbone de l'hétérocycle (1) .

Cette opposition des effets permettrait peut-être d'expliquer cette chute d'anisotropie optique que l'on observe dans la méthyl 7 benzo (c) acridine en admettant que l'atome d'azote agit plus fortement sur le groupement méthyle placé en position 7 que sur ceux situés en 9 ou 10.

En résumé, la mesure des anisotropies optiques ne conduit pas à un parallélisme aussi simple que dans le cas des benzo 1-2 anthracènes, ceci étant peut-être dû à l'antagonisme des effets du groupement CH_3 et de l'atome d'azote. Cette étude comparative permet toutefois de distinguer les dérivés cancérogènes des non cancérogènes. Cette étude n'est évidemment que partielle et mérite d'être approfondie.

3/ *Les Dibenzo acridines*

A notre connaissance, les études physicochimiques théoriques et expérimentales de ces composés sont très peu nombreuses (89). Le tableau 26 montre qu'il existe un parallélisme étroit entre la variation de l'anisotropie optique de ces composés et leur activité cancérogène.

COMPOSES	Activité cancérogène	$\gamma^2(\mathring{A}^6)$
Dibenzo (a-j) acridine	-	3.000
Dibenzo (a-h) acridine	+	3.230
Dibenzo (c-h) acridine	++++	6.600

(1) *On a pu observer que les hétérocycles azotés ont des anisotropies optiques moléculaires très proches de celles des cycles normaux correspondants, mais toujours légèrement plus faibles; cet écart systématique peut être relié à l'électro-négativité de l'azote, plus grande que celle de l'atome de carbone qu'il remplace.*

D'après les comparaisons faites précédemment entre cycles normaux et azotés,on s'attendrait à trouver la même anisotropie optique pour les dibenzo (a-j) et (c-h) acridines; or le dérivé (c-h) qui est très cancérogène (le dérivé (a-j) étant inactif) présente une anisotropie optique beaucoup plus grande que son isomère.

En conclusion, la corrélation entre l'exaltation d'anisotropie optique et le pouvoir cancérogène est assez satisfaisante. Il est toutefois peu probable que l'on puisse relier de façon simple et univoque cette activité cancérogène à une grandeur moléculaire, qu'elle soit mesurée ou calculée. Cependant , de telles concomitances permettront peut-être de dégager la structure responsable de l'activité cancérogène d'une molécule.

CONCLUSIONS

Grâce à la méthode d'étude directe de la diffusion Rayleigh dépolarisée (D.R.D.) mise au point ces dernières années, il est maintenant possible d'étudier l'anisotropie optique moléculaire de composés aromatiques en solution dans divers solvants, même quand leur solubilité est faible.

Nous avons pu déterminer la configuration d'un certain nombre de molécules polyphényliques à cycles insulés et généraliser, puis affiner les premiers résultats obtenus précédemment lors d'une étude analogue (3).

Ainsi, par exemple, les résultats expérimentaux relatifs aux molécules du type $(C_6H_5)_4M$ semblent en faveur de la structure suivante : trois cycles benzéniques sont répartis autour d'un axe de symétrie ternaire sur lequel vient se placer le quatrième cycle benzénique.

Cette méthode s'est révélée très sensible aux modifications de la répartition électronique sur le squelette moléculaire. Une étude qui a porté sur une quarantaine de dérivés substitués du benzène a permis de mettre en évidence et de chiffrer l'effet mésomère des halogènes substitués sur le cycle benzénique. De plus, les perturbations électroniques introduites par des substitutions successives sur le benzène sont additives tensoriellement.

A partir de ces premiers résultats, nous avons pu déterminer la structure moléculaire de composés aromatiques présentant des électrons π fortement conjugués (biphényle, stilbène trans et leurs dérivés substitués). Ayant évalué l'importance de la délocalisation électronique dans ces composés, il nous a été possible de déterminer leur structure géométrique. Par exemple dans le biphényle en solution, l'angle ψ entre les deux cycles benzéniques doit être voisin de 30°.

L'étude des composés précédents nous ayant permis de mieux comprendre l'évolution de l'anisotropie optique moléculaire en fonction de la substitution ou de la délocalisation électronique dans les composés organiques, il devint possible d'étudier certains composés aromatiques où l'apparition d'activité cancérogène pourrait être liée à l'existence d' "accidents" de structure électronique.

Dans des séries comme celles des méthyl benzo (1-2) anthracènes, benzo (c) acridines et des dibenzacridines, il semble bien que des valeurs "anormales" de l'anisotropie optique moléculaire, liées sans doute à des structures électroniques particulières, accompagnent l'apparition de l'activité cancérogène; un parallélisme étroit apparaît même souvent entre les deux phénomènes. Toutefois, l'activité cancérogène est certainement un phénomène biologique trop complexe pour que l'on puisse espérer la relier simplement à la structure électronique du composé actif, mais si des corrélations semblables à celles que nous avons pu mettre en évidence devaient se généraliser, il serait peut-être possible d'entrevoir l'un des mécanismes initiaux de l'apparition de cette si importante activité biologique. Dans l'état actuel de nos travaux, il serait illusoire de prétendre proposer un schéma tendant à relier l'anisotropie optique moléculaire à la structure électronique responsable de l'activité cancérogène. De nombreux travaux seront nécessaires avant qu'on puisse le faire. Déjà de nouvelles études de composés cancérogènes par D.R.D. sont en cours au Département de Chimie Physique.

B I B L I O G R A P H I E

1- B. et A. PULLMAN - "Quantum biochemistry" - Interscience Publishers (1963)

2- A. ROUSSET et A. PACAULT - Compt. Rend. Acad. Sci. 238, 1705 (1954).

3- P. BOTHOREL - Annales de Chimie - 669-712 (1959).

4- C. CLEMENT - Thèse Bordeaux (1965).

5- P. BOTHOREL et C. CLEMENT - Compt. Rend. Acad. Sci. 251, 2323 (1960).

6- C. CLEMENT - J. Chim. Phys. 61, 1262 (1964).

7- J.P. MATHIEU - "Spectres de Vibration et Symétrie des molécules" Herman et Cie (1945).

8- J.J. PIAUD - J. Chim. Phys. 215 (1962).

9- A. UNANUE, C. CLEMENT et P. BOTHOREL - Compt. Rend. Acad. Sci. 258. 4757 (1964).

10- L. PAULING and L.O. BROCKWAY - J. Am. Chem. Soc. 59. 1233 (1937).

11- R. LOCHET, A. MASSOULIER et A. ROUSSET - Cahiers de Physique. 71-72. 63 (1956).

12- D.J. COUMOU, J. HIJMANS and E.L. MACKOR - Trans. Farad. Soc. 60, n° 504, 2244 (1964).

13- J.M. ROBERTSON - Proc. Roy. Soc. A 150, 348 (1935).

14- G.A. GEFFREY - { Nature, 156, 82, 1945. Proc. Roy. Soc. A 188, 22-36 (1947).

15- WHELAND - The Theorie of Resonance" (1944).

16- G.E. BACON - Acta Cryst. 1, 337 (1948).

17- ADRIAN - J. Chem. Phys. 28, 608 (1958).

18- M. ARONEY and R. J.W LE FEVRE - J. Chem. Soc. 3600 (1960).

19- ROTH - J. Am. Chem. Soc. 69, 474 (1947).

20- R. WEST and R.H. BANEY - J. Am. Chem. Soc. 81, 6145 (1959).

21- C. CLEMENT - J. Chim. Phys. 61, 1282 (L964).

22- C. STORA - Bull. Soc. Chim. 236, 1512, 23, 1961.

23- SUMSION and Mac LACHLAN - Acta Cryst. 3, 217, 9 (1950).

24- SDANOV and ISMAILAZADE - Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 68, 95-8 (1949).

25- I.A. BOGDANOV, V.I. ELFIMOV et M.F. VUKS - Optique et Spectroscopie, II, fasc. 4 (1957).

26- C.G. LE FEVRE and R.J.W. LE FEVRE - Reviews of Pure and Appl. Chem. 5. n° 4, 261 (1955).

27- C.K. INGOLD - "Structure and mecanism in organic Chemistry", p. 103.

28- R.P. SMITH and E.M. MORTENSEN - J. Chem. Phys. 32, 2 (1960).

29- B. TCHOUBAR - "Les mecanismes reactionnels en Chimie organique" (1960).

30- C. CLEMENT - Compt. Rend. Acad. Sci. 255, 863 (1962).

31- M.F. VUKS - Optique et Spectroscopie II, fasc. 4 (1957).

32- P. PASCAL - Compt. Rend. Acad. Sci. 217, 658 (1943).

33- P.C. LAUTERBUR - J. Chem. Phys. 38, 1406 (1963).

34- G.B. SAVITSKY - J. Phys. Chem. 67, 2723 (1963).

35- G.E. MACIEL and G.B. SAVITSKY - J. Phys. Chem. 68, 437 (1964).

36- R. MOCCIA and S. CALIFANO - Gazz. Chim. ital. 88, 342 (1958).

37- L.J. BELLAMY and R.L. WILLIAMS - Proc. of Roy. Soc. A 254, 119 (1960).

38- J.J. WIEN and P.M. LENTHEN - J. Chem. Soc. 2557 (1961).

39- P.A. AKISHIN et L.V. VILKOV - J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B II, 19 (1962).

40- C. WIEGAND and E. MERKEL - Ann. 557, 242 (1947).

E. MERKEL and C. WIEGAND - Natur wiss. 34, 122 (1947)

41- C.G. LE FEVRE et R.J.W. LE FEVRE - J. Chem. Soc. 1139 (1936).

42- J. DHAR - { Ind. J. Phys. 7, 43 (1932).
Proc. Natl. Inst. Sci. India, 15, 11 (1949

43- J. DALE - Acta Chem. Scand. 11, 640 (1957).

44- D. BASTIANSEN - Acta Chem. Scand. { 1, 489 (1947)
3, 408 (1949)
4, 926 (1950)

A. ALMENNINGEN and O. BASTIANSEN - Kgl. Norsk. Selskarbs. Skrifter 4, 1 (1958).

45- H. SUZUKI - Bull. Soc. Chim. Japon, 32, n° 12, p. 1340- p. 1350 et p. 1357 (1959).

46- S. SAMOILOV and M. DIATKINA - Zhur. Fiz. Khim. 22, 1294 (1948).

47- F.J. ADRIAN - J. Chem. Phys. 28, 608 (1958).

48- KLEVENS et PLATT - J. Am. Chem. Soc. 71, 1714 (1949).

49- EVERARD and SUTTON - J. Chem. Soc. 2312 (1949), 16 (1951).

50- NEWMAN and HUSSEY - J. Am. Chem. Soc. 69, 3023 (1947).
NEWMAN and WEATLEY - J. Am. Chem. Soc. 70, 1913 (1948).

51- BELL and WARING - J. Chem. Soc. 2689 (1949).

52- BADGER and PEARCE - J. Chem. Soc. 3072 (1950).

53- HENGSKEMBERG and MAKK - Z. Krist. 70, 283 (1929).

54- KITAIGORODSKI - Acta Physicochim. U.R.S.S. 21, 575 (1946).

55- CLARK and PICKET - J. Am. Chem. Soc. 53, 167 (1931).

56- TOUSSAINT - Acta Cryst. 1, 43 (1948).

57- SMARE - Acta Cryst. 1, 150 (1948).

58- FOMWEATHER and HARGREAVES - Acta Cryst. 3, 81 (1950).

59- KARLE and BROCKWAY - J. Am. Chem. Soc. 66, 1.974 (1944).

60- LUMBROSO - Bull. Soc. Chim. 16, D 387 (1949).

61- A. HARGRAVES and S. HASAN RIZVI - Acta Cryst. 15, 365 (1962).

62- G.B. ROBERTSON - Nature 181, 593 (1961).

63- J. TROTTER - Acta Cryst. 14, 1135 (1961).

64- J. TROTTER and S. HASAN RIZVI - Proc. Chem. Soc. 122 (1961).

65- J. GUY - J. Chim. Phys. 46, 469 (1949).

66- LONDON - J. Chem. Phys. 13, 396 (1945).

67- L. PAULING - "The nature of the Chemical Bond" - Cornell University (1948).

68- E.A. BRAUDE and F. SONDHEIMER, TIMMONS et FORBES - J. Chem. Soc. 3754 (1955).

69- D.M. BURNS and J. IBALL - Proc. Roy. Soc. 227 A, 200 (1955).

70- G.M. BROWN and M. BORTNER - Acta Cryst. 7, 1 (1954).

71- JONES - J. Am. Chem. Soc. 63, 1658 (1948).

72- G.H. BEAVEN.... E. TURNER - J. Chem. Soc. J. Chem. 2708 (1955).

73- L. TREFILOVA and I.Y. POSTOVSKI - Trud. Ural. Politeck Inst. 81, 5, (1959).

74- R. LOCHET, A. MASSOULIER et A. ROUSSET - Colloque d'optique mol. et de Physochim. Struct. Bordeaux (1956).

75- R. KIMURA and R. FUJISHIMA - Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 85 (1961).

76- H. SUZUKI - Bull. Chem. Soc. Japan { 25,3 145 (1952)
33,3 376 (1960)
33,3 396 (1960)

77- L. PAULING and J. SHERMAN - J. Chem. Phys. 1, 606 (1933).

78- G. RASCH - Z. Physik. Chem. (Leipzig), 219, 180, (1962).

79- T. SATO - Bull. Chem. Soc. Japan { 32, 10, 1130 (1959)
32, 12, 1292 (1959)

80- R.B. SANDIN.... J.A. MILLER - J. Am. Chem. Soc. 74, 5073 (1952).

81- J.F. MIQUEL - Compt. Rend. Acad. Sci. 15 juillet 1959.

82- J. GRUNDY - Chem. Rev. 57, 281 (1957).

83- W.H. LAARHOVEN, R.J.F. NIVARD and HAVINGA :
{Experientia 17,5, 214 (1961)
Rec. trav. Chim. 79. 1153 (1960).

84- M. OKI and Y. URUSHIBARA - Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 109 (1952).

85- M. OKI - Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 1, 37 (1952).

86- T. SATO and M. OKI - Bull. Chem. Soc. Japan 32, 12, 1282 (1959).

87- A. et B. PULLMAN - "Cancérisation par les substances chimiques et Structure moléculaire" - Masson (1955).
(Cet ouvrage contient un grand nombre de références).

88- J.B. BIRKS - Nature, 190, 232 (1961).

89- R. MASON - Naturwiss 43, 252 (1958).
R. MASON - Acta Cryst. 11, 329 (1958)

90- O CHALVET et R. MASON - Nature, 192, 4807, 1070 (1961).

91- A. PACAULT et J. HOARAU - Compt. Rend. Acad. Sci.233, 689 (1951).
A. PACAULT - Bull. Soc. Chim. 77, 1270 (1950).
A. PACAULT - Compt Rend. Acad. Sci. 228, 241 (1949).

92- M. PAGES-FLON, N.P. BUU-HOI et R. DAUDEL - Cmpt. Rend. Acad. Sci. 236, 2182 (1953).

93- O. CHALVET, R. DAUDEL and C. MOSER - Acta Unio. Inter. contra Cancerum. 15, 577 (1959).

94- K. FUKUI.... A. IMAMURA - Gann. 51, 67 (1960).

95- SHOU SIN SUNG - J. Chim. Phys. 59, 633 (1962).

96- A. PULLMAN and H. BERTHOD - Biochim. Biophys. Acta 66, 277 (1963).

97- N.P. BUU-HOI - Cancer Research, 24, n° 9, 1511 (1964).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LE DICHROÏSME CIRCULAIRE ET SES APPLICATIONS EN CHIMIE

Vu et approuvé

Bordeaux, le mars 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le mars 1965

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN

Imprimé en Offset

EDITIONS BERGERET
2, rue Bergeret
BORDEAUX